

TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 08 février 2000 (08.02.00)	
Demande internationale no PCT/FR99/01375	Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR398043PCT
Date du dépôt international (jour/mois/année) 10 juin 1999 (10.06.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 10 juin 1998 (10.06.98)
Déposant MARZOLIN, Christian etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

05 janvier 2000 (05.01.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Kiwa Mpay

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR398043PCT	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01375	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10/06/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 10/06/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C03C25/02		
Déposant SAINT-GOBAIN RECHERCHE et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 05/01/2000	Date d'achèvement du présent rapport 27.06.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Brisson, O N° de téléphone +49 89 2399 8449 



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01375

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-19                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-18                      version initiale

**Dessins, feuilles:**

1/2-2/2                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,              feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01375

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 2, 8, 12-14 Non : Revendications 1, 3-7, 9-11, 15-18
Activité inventive	Oui : Revendications 8 Non : Revendications 1-7, 9-18
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-18 Non : Revendications

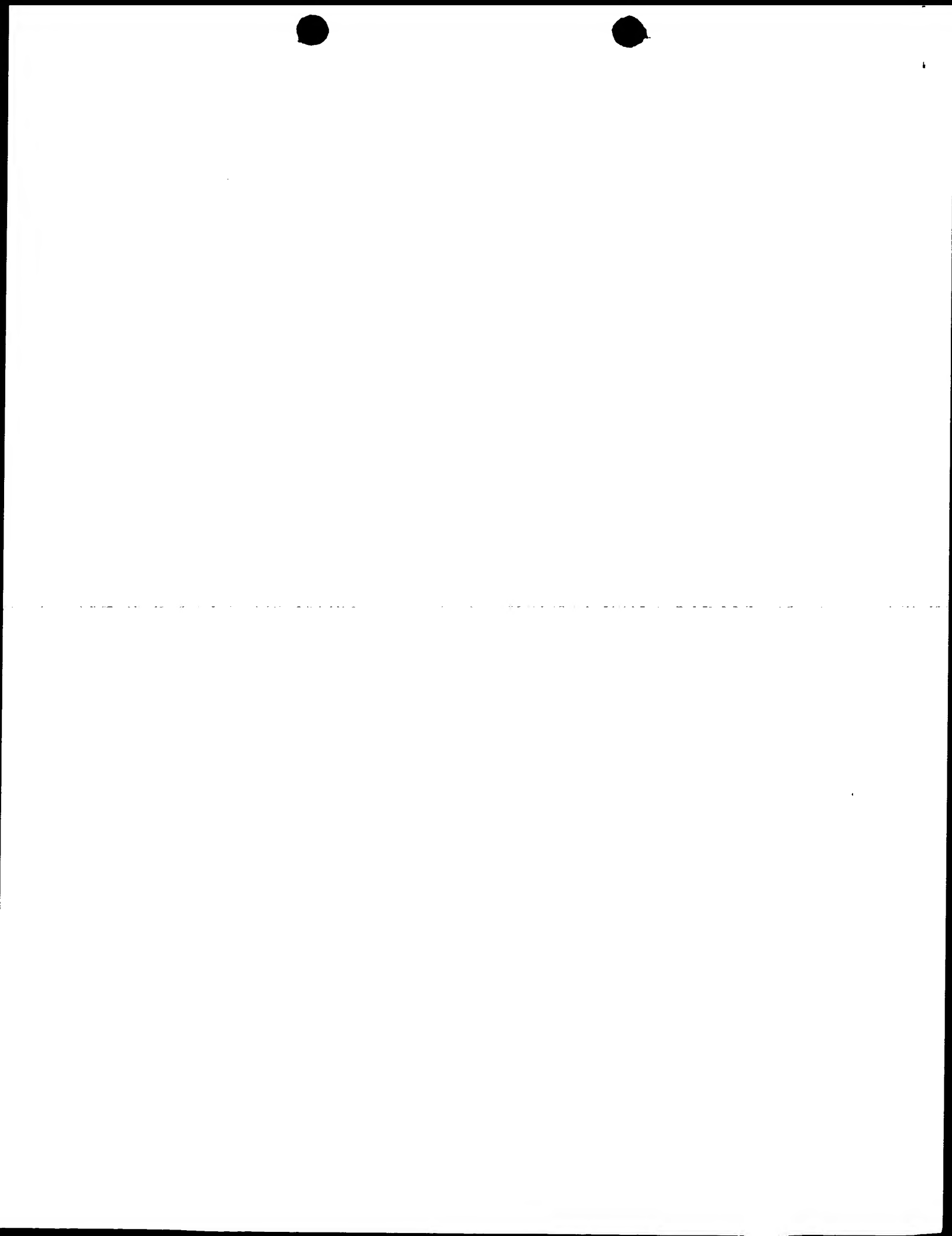
**2. Citations et explications**

**voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

**voir feuille séparée**





**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'Article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle ; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Etat de l'art**

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 002, 28 février 1997 (1997-02-28) & JP 08 252305 A (AIWA:KK), 1 octobre 1996 (1996-10-01)
- D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 005, 30 avril 1998 (1998-04-30) & JP 10 001879 A (KOMATSU SEIREN KK), 6 janvier 1998 (1998-01-06)
- D3: DATABASE WPI Section Ch, Week 9506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 95-040466 XP002094308 & JP 06 320011 A (NIPPON MUKI KK), 22 novembre 1994 (1994-11-22)
- D4: WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4 janvier 1996 (1996-01-04)

**2. revendications de produit 1-12**

2.1. Tous les documents cités dans le rapport de recherche international (voir résumés de D1-D3 et revendication 9 de D4) anticipent l'objet de la revendication 1 dans la mesure où celle-ci peut-être comprise (cf. VIII-4).

2.2. En outre, le document D2 est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications de produit 1-12. Dans la mesure où lesdites revendications peuvent être comprises (cf. partie VIII), le document en question expose en plus de l'objet de la revendication indépendante 1, les caractéristiques additionnelles des revendications dépendantes 3-7, 9-11. L'objet des revendications dépendantes 2, 4-6, 10-12 sont également connues de D1, D3-D4.

Par conséquent, les caractéristiques additionnelles des revendications dépendantes 2-7, 9-12 ne sont pas considérées comme impliquant une activité inventive.

2.3. Seule la combinaison des caractéristiques de la revendication 8 n'est pas comprise dans l'état de la technique et n'en découle pas de manière évidente.



### **3. Revendications de procédé**

3.1. Les procédés objets des revendications 15 à 17 sont décrit explicitement dans les quatre documents cités dans le rapport de recherche international (voir résumés de D1-D3 et revendication 9 de D4). Par conséquent, ils ne sont pas considérés comme nouveau au sens de l'article 33(2)PCT.

3.2. En outre, les cinq procédés objets des cinq revendications indépendantes 13-17 ne sont pas considérés comme impliquant une activité inventive au sens de l'Article 33(3)PCT car le dépôt du revêtement sur le matériau fibreux tel que revendiqué relève d'un procédé classique d'ensimage bien connu de l'homme du métier.

### **4. Revendication d'utilisation**

Le procédé revendiqué dans la revendication 18 utilisant le produit objet des revendications 1-12 est déjà connu des documents D1, D3-D4(revendication 9), par conséquent, il n'est pas considéré comme nouveau au sens de l'article 33(2)PCT.

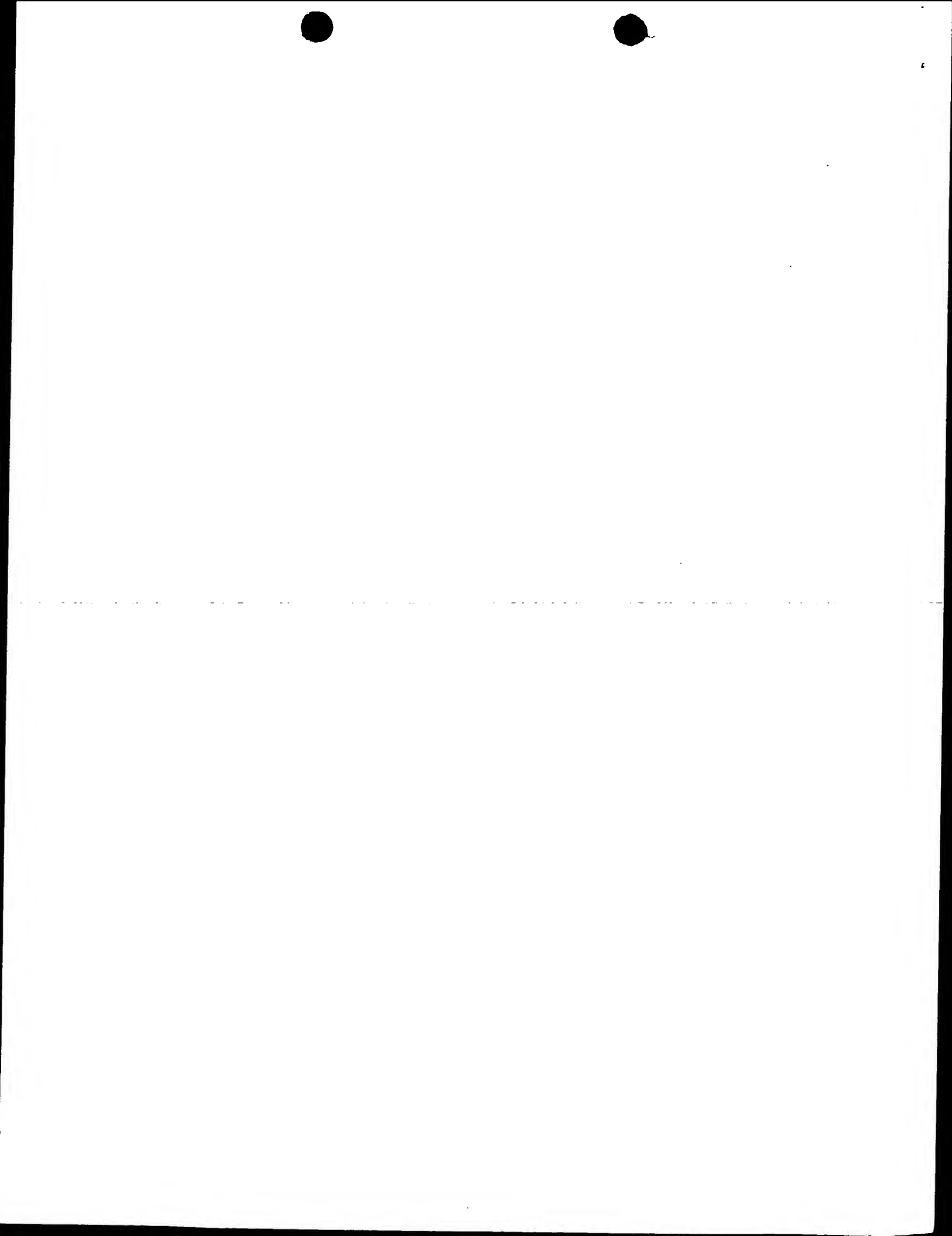
### **Concernant le point VIII**

#### **Observations relatives à la demande internationale**

1. La dépendance de la revendication 3 vis à vis de la revendication 2 n'est pas claire parce que les termes de la revendication 3 ne semblent pas définir des caractéristiques optionnelles à l'intérieur du cadre revendiqué dans la revendication 2 mais plutôt un autre mode de réalisation de l'invention selon la revendication 1. Par conséquent, cette incohérence introduit un manque de clarté des revendications 2 et 3. Il en résulte que les revendications 2 et 3 ne remplissent pas les conditions de l'article 6 PCT.

Afin de pouvoir mener à bien l'examen, l'objet des revendications 2 et 3 a été interprété à la lumière de la description page 6, lignes 3-6.

2. L'objet de la revendication 7 semble indiquer que le "promoteur d'adhérence" et le "matériau à propriétés photocatalytiques", tels que défini dans la revendication 1 peuvent être un seul et même matériaux,  $\text{TiO}_2$  par exemple. Il en résulte que l'objet de la revendication 7 tend à définir un substrat dont la définition est plus large que dans la revendication indépendante 1 dont elle dépend. Il en résulte que la revendication 7 ne



remplit pas les conditions de l'article 6 PCT.

Afin de mener à bien l'examen, l'objet de la revendication 1 a été interprété d'après la description page 7, lignes 17-21 : le promoteur d'adhésion peut comporter du  $\text{TiO}_2$  sous une autre forme que la structure anatase.

3. En plus de l'objection précédente, il n'est pas clair d'après la description comment l'oxyde de titane originaire du promoteur d'adhésion peut être différent de l'oxyde de titane du revêtement photocatalytique lorsque l'on considère la dépendance de la revendication 7 vis à vis de la revendication 3 ainsi que les revendications de procédés 13-17. Le traitement thermique nécessaire pour rendre  $\text{TiO}_2$  photocatalytique, c'est à dire de structure anatase, s'applique dans ce cas de façon évidente aussi bien au revêtement qu'au promoteur d'adhésion.

4. Selon la description page 7 lignes 9-10, l'abréviation "HALS" utilisée dans la revendication 6 possède une traduction française reconnue et généralement acceptée dans le domaine technique considéré, par conséquent, l'utilisation de ce terme n'est pas conforme à la règle 10.1 e) PCT.

4. L'utilisation du mot "notamment" dans les revendications 1, 6, 9, 12, 15, 17 rend l'objet de ces revendications vague et équivoque, et laisse un doute quant à la nature de l'objet revendiqué. L'objet des dites revendications n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).



09/17/98  
E05005  
**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

87

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>VR398043PCT</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/FR99/01375</b>	International filing date (day/month/year) <b>10 June 1999 (10.06.99)</b>	Priority date (day/month/year) <b>10 June 1998 (10.06.98)</b>
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C03C 25/02</b>		
Applicant <b>SAINT-GOBAIN RECHERCHE</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED  
 MAY 5 2001  
 TECHNOLOGY CENTER 1700

Date of submission of the demand <b>05 January 2000 (05.01.00)</b>	Date of completion of this report <b>27 June 2000 (27.06.2000)</b>
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.





## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/01375

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

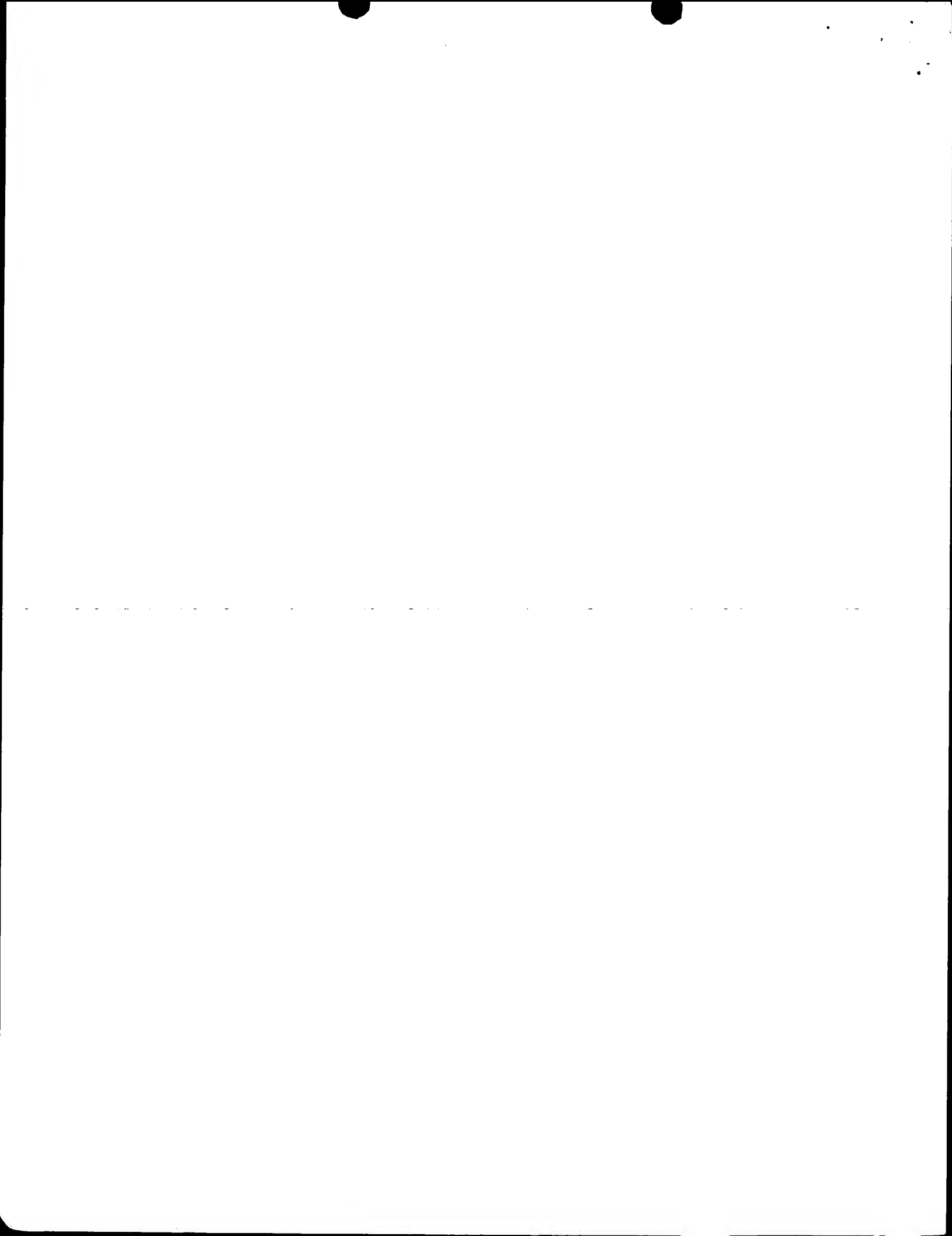
- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-19, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-18, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/2-2/2, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01375

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	2, 8, 12-14	YES
	Claims	1, 3-7, 9-11, 15-18	NO
Inventive step (IS)	Claims	8	YES
	Claims	1-7, 9-18	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. Prior art

Reference is made to the following documents:

D1: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 097, no. 002,  
28 February 1997 (1997-02-28) &  
JP-A-08 252 305 (AIWA:KK), 1 October 1996  
(1996-10-01)

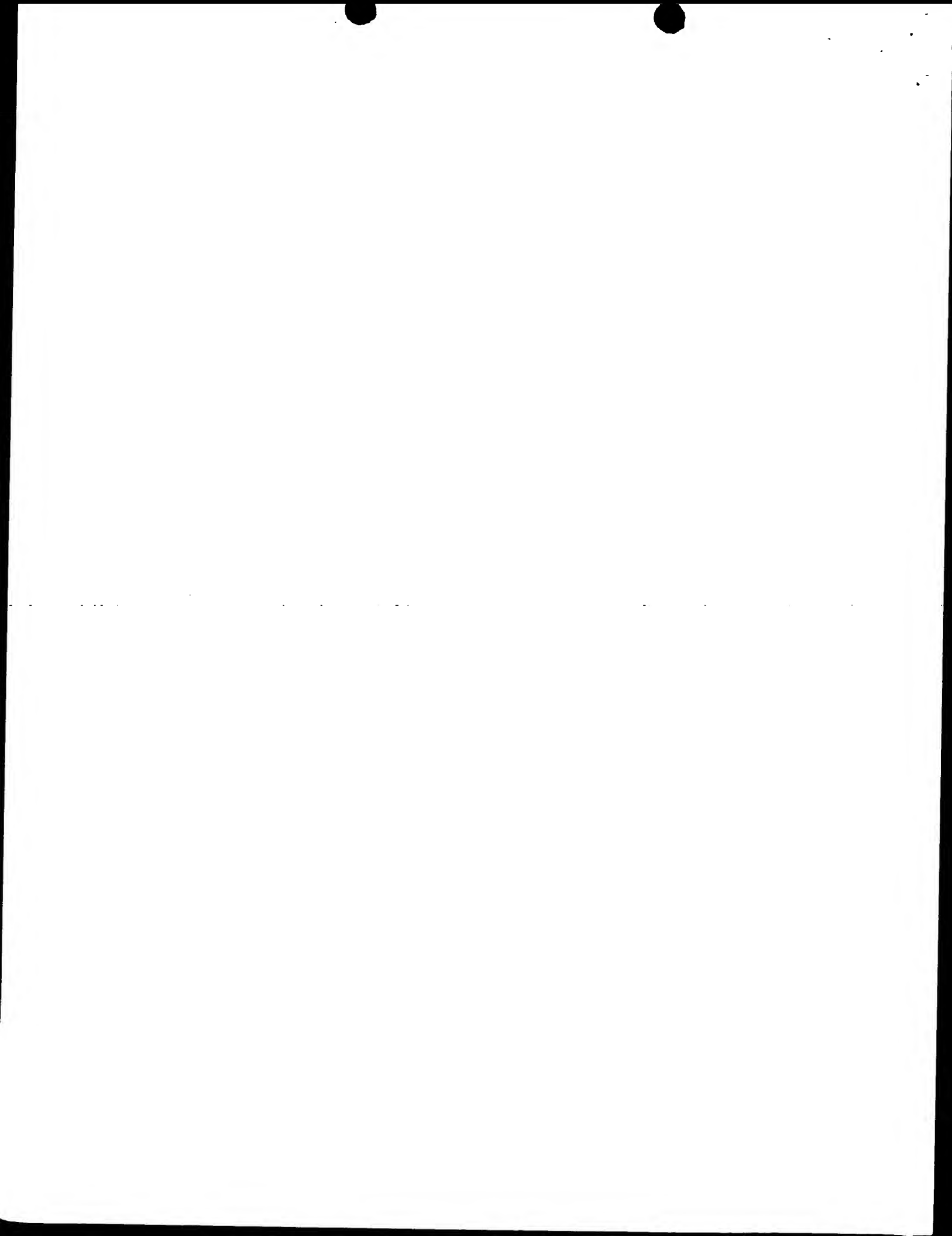
D2: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 098, no. 005,  
30 April 1998 (1998-04-30) & JP-A-10 001 879  
(KOMATSU SEIREN KK), 6 January 1998  
(1998-01-06)

D3: DATABASE WPI Section Ch, Week 9506 Derwent  
Publications Ltd, London, GB; Class D15,  
AN 95-040466, XP002094308 & JP-A-06 320 011  
(NIPPON MUKI KK), 22 November 1994  
(1994-11-22)

D4: WO-A-96/00198 (PENTH BERND), 4 January 1996  
(1996-01-04)

#### 2. Product Claims 1-12

2.1 All the documents cited in the international search



report (see the abstracts of D1-D3 and Claim 9 of D4) anticipate the subject matter of Claim 1 inasmuch as said subject matter can be understood (cf. Box VIII, point 4).

- 2.2 Furthermore, document D2 is considered to be the prior art closest to the subject matter of product Claims 1-12. Inasmuch as said claims can be understood (cf. Box VIII), the document in question discloses, in addition to the subject matter of independent Claim 1, the additional features of dependent Claims 3-7 and 9-11. The subject matter of dependent Claims 2, 4-6, 10-12 is also known from D1 and D3-D4.

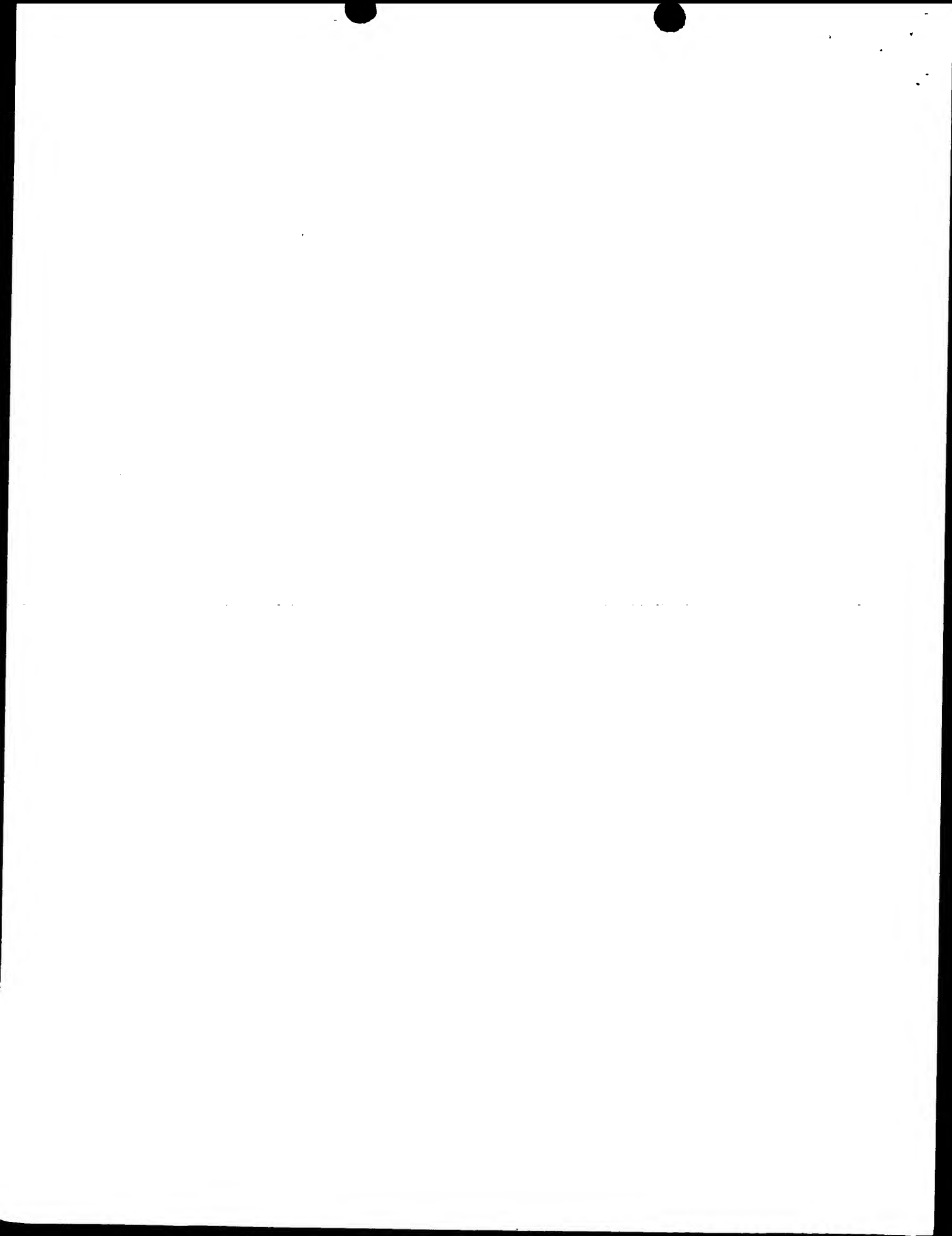
Consequently, the additional features of dependent Claims 2-7 and 9-12 are not considered to involve an inventive step.

- 2.3 Only the combination of features of Claim 8 is not comprised in the prior art and cannot be derived in an obvious manner therefrom.

### **3. Method claims**

- 3.1 The methods of Claims 15-17 are explicitly described in the four documents cited in the international search report (see the abstracts of D1-D3 and Claim 9 of D4). Consequently, they are not considered to be novel (PCT Article 33(2)).

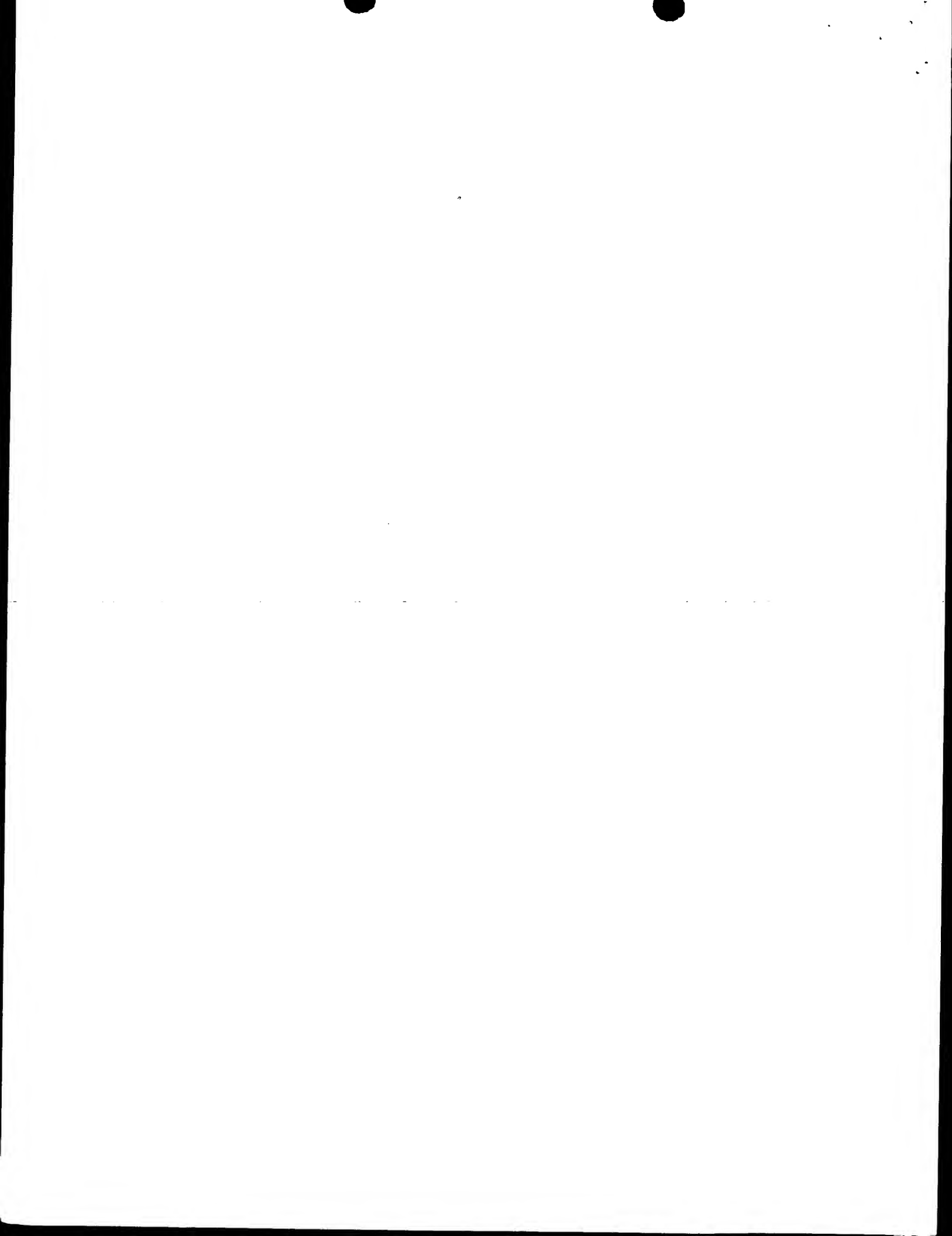
- 3.2 In addition, the five methods of the five independent Claims 13-17 are not considered to involve an inventive step under the terms of (PCT Article 33(3)) since depositing the coating on the fibrous material as claimed is a conventional sizing procedure well known to a person skilled in



the art.

**4. Use claims**

The method claimed in Claim 18 using the product of Claims 1-12 is already known from documents D1 and D3-D4 (Claim 9), consequently, is not considered to be novel over PCT Article 33(3).





## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

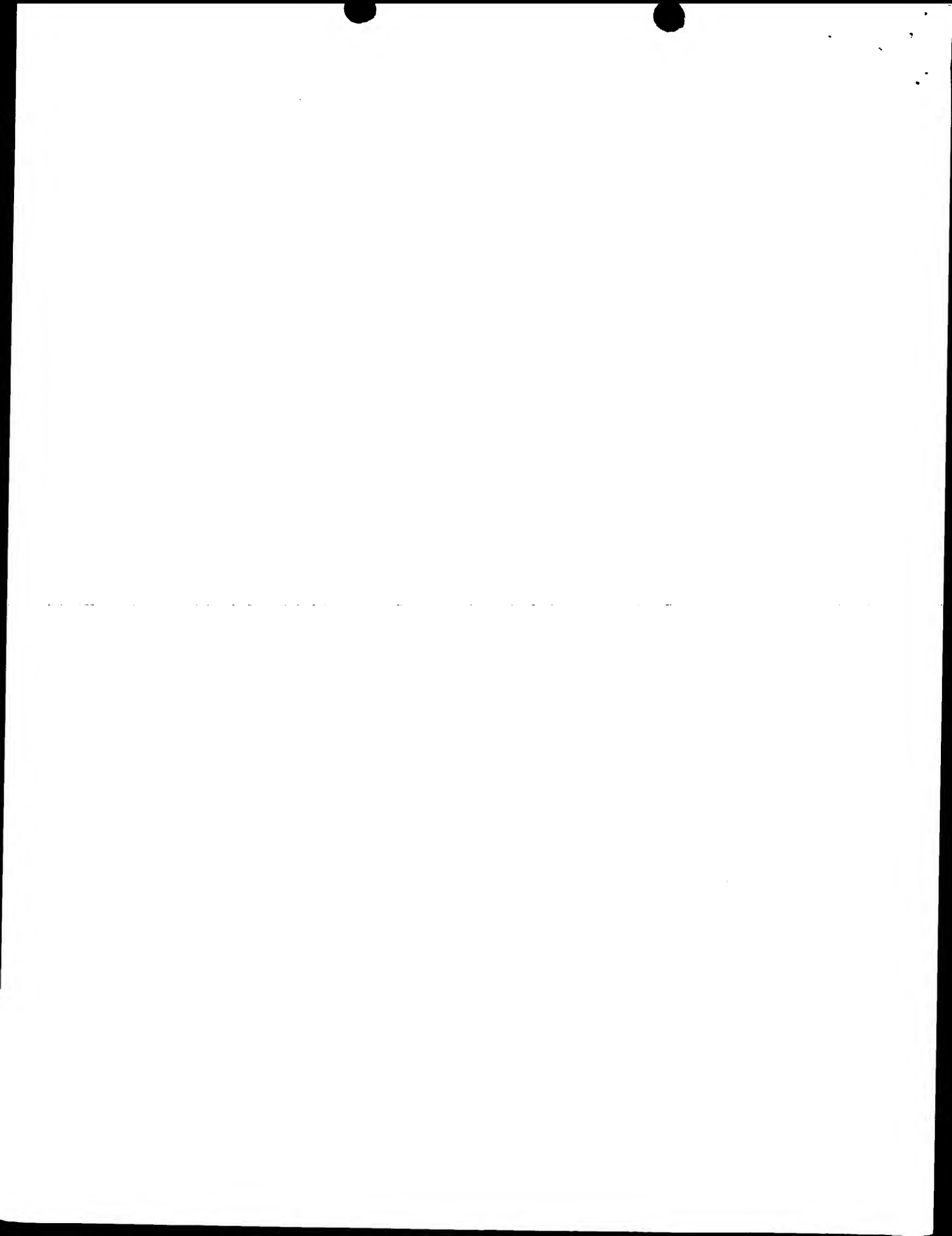
1. The way in which Claim 3 refers back to Claim 2 is unclear since the text of Claim 3 does not appear to define optional features within the framework claimed in Claim 2, but rather another embodiment of the invention according to Claim 1. Consequently, this inconsistency introduces a lack of clarity into Claims 2 and 3. Therefore Claims 2 and 3 do not fulfil the requirements of PCT Article 6.

In order to complete the examination, the subject matter of Claims 2 and 3 has been interpreted in light of the description (page 6, lines 3-6).

2. The subject matter of Claim 7 appears to indicate that the "adhesion promoter" and the "material with photocatalytic properties" as defined in Claim 1, can be one and the same material,  $\text{TiO}_2$  for example. Consequently, the subject matter of Claim 7 tends to define a substrate having a definition that is broader than that of independent Claim 1 on which it is dependent. Therefore Claim 7 does not fulfil the requirements of PCT Article 6.

In order to complete the examination, the subject matter of Claim 1 has been interpreted according to the description (page 7, lines 17-21): the adhesion promoter can comprise  $\text{TiO}_2$  in a form other than the anatase structure.

3. In addition to the previous objection, it is not clear from the description how the titanium oxide from the adhesion promoter can differ from the



## VIII. Certain observations on the international application

titanium oxide of the photocatalytic coating, considering the fact that Claim 7 refers back to Claim 3, and taking into account method Claims 13-17. The thermal treatment required to render the  $\text{TiO}_2$  photocatalytic, i.e. to give it an anatase structure, applies in this case in an obvious manner to both the coating and the adhesion promoter.

4. According to the description (page 7, lines 9-10) the abbreviation "HALS", used in Claim 6, has a French translation that is known and widely accepted in the technical field concerned; consequently, the use of said term is not consistent with PCT Rule 10.1(e).
5. The use of the word "particularly" in Claims 1, 6, 9, 12, 15 and 17 renders the subject matter of said claims vague and ambiguous and casts doubt on the nature of the subject matter claimed. Therefore the subject matter of said claims is not clearly defined (PCT Article 6).



## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire VR398043PCT	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 01375	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10/06/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 10/06/1998
Déposant  SAINT-GOBAIN RECHERCHE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

## 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégi**,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégi est la Figure n°

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08252305  
 PUBLICATION DATE : 01-10-96

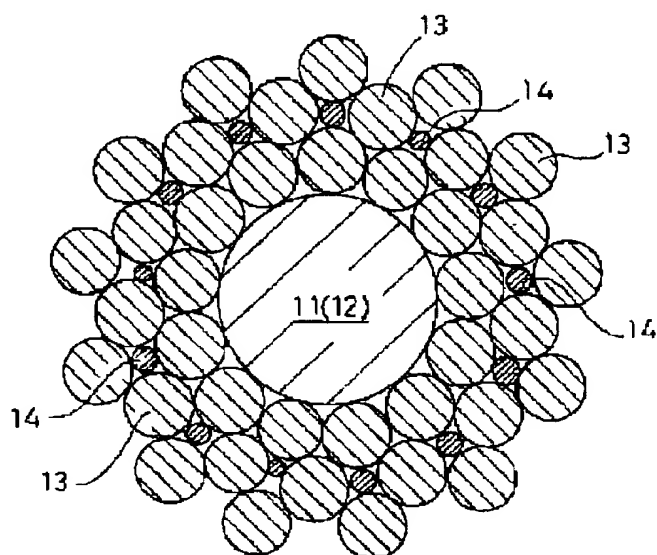
APPLICATION DATE : 16-03-95  
 APPLICATION NUMBER : 07086343

APPLICANT : AIWA:KK;

INVENTOR : SAKURAI SHOJI;

INT.CL. : A61L 9/16 A61L 9/01 B01D 53/86  
 B01D 53/86 B01J 35/02 D06M 11/46  
 D06M 15/256

TITLE : AIR PURIFYING SHEET AND ITS  
 MANUFACTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To provide an air purifying sheet excellent in durability and widely usable for interior goods or other articles by sticking polytetrafluoroethylene fine particles on the glass fiber circumference of glass fiber fabric, and holding a photocatalyst fine particle between the polytetrafluoroethylene fine particles.

CONSTITUTION: This air purifying sheet comprises polytetrafluoroethylene(PTFE) fine particles 13 stuck to the circumference of a glass fiber constituting glass fiber fabric 11, and a photocatalyst fine particle 14 consisting of titanium oxide fine particle or zinc oxide fine particle which is held in the clearance between the PTFE fine particles 13. It can be manufactured by applying an aqueous dispersion containing the photocatalyst fine particle 14 and the PTFE fine particles 13 to the glass fiber fabric 11, and drying it followed by baking. This air purifying sheet can remove a bad smell contained in the ambient air and decompose bacteria therein only by being put in a sunny place. Because of its sheet form, it can be also used for surface skin materials for screen, cover of lamp, car seat or the like.

COPYRIGHT: (C) JPO





## XP-002094308

1/1 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 95-040466 ç42!  
AP - JP930136766 930515  
PR - JP930136766 930515  
TI - Optical catalyst for removing heavy metal ion from  
soln. - composed of titanium di:oxide coated glass  
fibre cloth and silicon-oxygen-titanium layer between  
cloth and coating  
IW - OPTICAL CATALYST REMOVE HEAVY METAL ION SOLUTION  
COMPOSE TITANIUM DI OXIDE COATING GLASS FIBRE CLOTH  
SILICON OXYGEN TITANIUM LAYER CLOTH COATING  
PA - (NIMU ) NIPPON MUKI KK  
PN - JP6320011 A 941122 DW9506 B01J35/02 005pp  
ORD - 1994-11-22  
IC - B01J21/06 ; B01J35/02 ; B01J35/06 ; C02F1/28 ; C02F1/32  
; C02F1/62  
FS - CPI  
DC - D15 J04  
AB - J06320011 An optical catalyst for removing heavy metal  
ion from a soln., is composed of TiO<sub>2</sub> coated glass  
fibre cloth, and Si-O-Ti combination layer between  
glass fibre and TiO<sub>2</sub>, and formed by dipping in a soln.  
of precursor of TiO<sub>2</sub> (e.g. Ti-isoperoxide) and organic  
resin, dried and fired.  
- USE/ADVANTAGE - The catalyst can remove heavy metal ion  
at high efficiency, without peeling off of TiO<sub>2</sub> layer,  
since the TiO<sub>2</sub> layer is strongly coated by Si-O-Ti  
bonding. (Dwg. 0/3)



## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10001879  
PUBLICATION DATE : 06-01-98

APPLICATION DATE : 13-06-96  
APPLICATION NUMBER : 08152122

APPLICANT : KOMATSU SEIREN KK;

INVENTOR : KANENORI NOBUMASA;

INT.CL. : D06M 15/643 A01N 59/00 A01N 59/16 A61L 9/00 B01D 53/86 B01J 35/06 D06M  
11/46 D06M 23/08

TITLE : FIBER FABRIC HAVING DEODORIZING, ANTIMICROBIAL AND ANTIFOULING  
FUNCTIONS

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a fiber fabric having deodorizing, antimicrobial and antifouling functions, useful as clothing, interior goods or hygienic products by immobilizing a titanium oxide photocatalyst to a fiber fabric through a silicone cross-linking type resin.

SOLUTION: A plain fabric produced by weaving polyester spun yarns is impregnated with a silicone crosslinking type resin solution comprising silane hydrolyzate to form an intermediate layer of silicone-crosslinking type on the fabric surface. Then, the fabric is dipped in a silicone-crosslinking type resin solution containing a titanium oxide photocatalyst with a particle size of  $\leq 100\text{nm}$ , squeezed with a mangle, then heat-treated to form a silicone-crosslinking resin layer to which 0.1-20wt.%, based on the fiber fabric, of a titanium oxide photocatalyst is stuck.

COPYRIGHT: (C) JPO



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C04B 41/87, C03C 17/25, C08J 7/06, B01J 21/06, B01D 71/02, C12N 11/14, C04B 37/04, 37/00, 37/02, H01G 9/20</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/00198</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Januar 1996 (04.01.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE95/00819  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. Juni 1995 (20.06.95)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 44 21 978.4      23. Juni 1994 (23.06.94)      DE P 44 37 767.3      24. Oktober 1994 (24.10.94)      DE P 44 39 722.4      9. November 1994 (09.11.94)      DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> PENTH, Bernd [DE/DE]; St. Barbarastrasse 1, D-66822 Lebach (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> PRODUCTION OF CERAMIC LAYERS AND THEIR USE  <b>(54) Bezeichnung:</b> HERSTELLUNG KERAMISCHER SCHICHTEN UND DEREN VERWENDUNG  <b>(57) Abstract</b> <p>A process is disclosed for producing ceramic layers. A dispersion of a strongly acid hydrolysed metal compound and of a metal oxide powder is hardened at low temperatures into a mechanically stable ceramic layer. 29 g of titanium tetraisopropylate are hydrolysed in 14 g water, peptised in 42 g hydrochloric acid (25 %) and mixed with 15 g nanocrystalline titanium dioxide. A 10 µm thick ceramic layer produced with this paste is hardened within 5 minutes in a hot air flow at 100 °C. This ceramic layer adheres to glass, ceramic materials, metals and plastics, and is solvent and water-resistant.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung keramischer Schichten. Eine Dispersion aus einer stark sauren hydrolysierten Metallverbindung und einem Metalloxidpulver wird bei niedrigen Temperaturen zu einer mechanisch stabilen Keramikschiicht verfestigt. Auf diese Weise wird 29 g Titanetraisopropylat in 14 g Wasser hydrolysiert, in 42 g Salzsäure (25 %) peptisiert und mit 15 g nanokristallinem Titandioxid verrührt. Eine aus dieser Paste hergestellte keramische Schicht von 10 µm Dicke wird bei einer Temperatur von 100 °C im Warmluftstrom innerhalb 5 Minuten verfestigt. Die keramische Schicht haftet auf Glas, Keramik, Metall und Kunststoff, ist lösungsmittelfest und wasserfest.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Beschreibung

### Herstellung keramischer Schichten und deren Verwendung

Das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt die Herstellung dünner keramischer Schichten bestehend aus reinem Titandioxid oder aus Titandioxid zusammen mit anderen Metalloxiden bei einer Temperatur von 100° C innerhalb 5 Minuten auf Glas Keramik und Metall.

Die Herstellung dünner keramischer Schichten aus Titandioxid ist bekannt. Die bekannten Verfahren gehen, wie das erfindungsgemäße Verfahren, von einer hydrolysierbaren Titanverbindung aus, hydrolysieren diese und bringen den durch die Hydrolyse ausgefallenen Niederschlag mittels Säure zunächst wieder in Lösung, wodurch man ein Sol erhält. Bis dahin ist das erfindungsgemäße Verfahren identisch mit dem Stand der Technik.

Nach dem Stand der Technik wird das Sol nun in ein Gel umgewandelt. Dies geschieht z.B. durch Eindampfen des Soles. Beim weiteren Eintrocknen des Geles kristallisiert dieses aus und bildet Risse. Deshalb gibt man zum Erreichen einer rißfreien Schicht dem Gel ein Tensid zu. Bei einer Temperatur von etwa 400° C, die naturgemäß über einen längeren Zeitraum eingehalten werden muß, versintern die Titandioxidteilchen miteinander und das Tensid wird verdampft oder zersetzt. Zurück bleibt eine nanokristalline Titandioxidschicht.

Für praktische Anwendungen kann diese energieintensive und zeitraubende Prozedur sehr hinderlich sein, zumal die erreichten Festigkeiten der Titandioxidschichten nicht sehr hoch sind.

Ziel der vorliegenden Erfindung war die Möglichkeit, keramische Titandioxid - Schichten herzustellen, die

- bereits bei einer sehr niedrigen Temperatur
  - nach nur kurzer thermischer Behandlung
  - eine bessere Festigkeit der Titandioxidschicht
- ergeben.

Als konkretes Anwendungsgebiet sollte zunächst mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von Solarzellen, wie sie in PCT WO 91/16719, PCT WO 93/20569 und anderen beschrieben ist, verbessert werden. Den in den Literaturstellen beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß für die Herstellung der Arbeitselektroden aus Titandioxid Tenside verwendet werden müssen. Zum Erreichen einer brauchbaren Festigkeit der herzustellenden Titandioxidschicht sind deshalb die bereits beschriebenen nachteiligen Herstellbedingungen erforderlich.

Das oben beschriebene, gesteckte Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dadurch erreicht, daß mit dem durch die Hydrolyse der Titanverbindung entstandenen Sol ein neuer Weg eingeschlagen wird. Das Sol wird zusammen mit nanokristallinem Titandioxid zu einer Dispersion verrührt. Diese Dispersion wird in dünner Schicht auf das zu behandelnde Substrat aufgebracht. Durch die Aufheizung auf 100° C verflüchtigt sich die Salzsäure und das darin enthaltene Wasser. Das im Sol kolloid vorliegende, aus der Hydrolyse stammende Titandioxid wird damit aus dem stabilen gelösten Gleichgewicht gebracht. An den Korngrenzen der zugegebenen, nanokristallinen Titandioxidpartikel bauen sich gleichzeitig Van-der-Waals-Bindungskräfte auf, die bereits nach wenigen Minuten zu einer außerordentlich festen Titandioxidschicht führen.

## 2

Das gesteckte Ziel wurde insofern also erreicht, als wesentlich kürzere Heizperioden und wesentlich niedrigere Temperaturen zu besseren Festigkeiten der Titandioxidschichten auf dem jeweiligen Substrat führen.

Ein anderes Anwendungsgebiet, bei dem bislang die herkömmliche Technik der Titandioxidschichtbildung eingesetzt wird, ist die photokatalytische Oxidation von Abwasser. Auch hier wird das Handicap der zu schwachen Bindung der Titandioxidschicht auf einem Glasträger mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst.

In weiteren Versuchen hat sich gezeigt, daß auch das Zumischen von Aluminiumoxid, sowohl in kristalliner, als auch in nanokristalliner Form bei den gleichen Bedingungen zu ähnlich guter Haftung führt.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß auch das Zumischen anderer Metalloxide zu teilweise recht guten Ergebnissen führt. Vor allem chemische Reaktionen und Löslichkeiten im stark sauren Bereich führen teilweise jedoch zu Mischoxiden, Oxychloriden u.ä.. Eine Brauchbarkeit für besondere Anwendungen wird dadurch jedoch nicht ausgeschlossen. Bei einigen Metalloxiden ist es aufgrund des hohen spezifischen Gewichtes schwierig, die Homogenität der Dispersion aufrechtzuerhalten.

Nachdem sich eine hervorragende Haftung auf Glas und Keramik gezeigt hatte, wurde auch die Haftung auf Metallen überprüft. Auch hier wurden hervorragende Festigkeiten gefunden. Allerdings ist die Schichtdicke wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten teilweise auf unter 10 µm begrenzt. Titandioxidschichten, aufgebracht auf Aluminiumfolie, haften beispielsweise jedoch auch bei starker mechanischer Beanspruchung der Folie sehr gut. Je dünner die aufgetragene Titandioxidschicht, desto besser die Haftung.

Das Zumischen von Metallpulver ist ebenfalls möglich, wobei aufgrund der teilweise hohen spezifischen Gewichte der Metalle, diese nur schlecht homogen in der Dispersion gehalten werden können.

Wegen der niedrigen Verfestigungstemperatur können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch keramische Schichten auf Kunststoffsubstrate aufgebracht werden. Die Haftung ist aber wesentlich schlechter als auf Metallen, Glas oder Metall.

Die beste Haftung wird generell bei allen Substraten auf rauen Oberflächen und porösen Körpern gefunden.

Die entstandenen Schichten selbst erweisen sich als mikroporös und können je nach Zusammensetzung der Oxidschicht für Trennaufgaben in der Membrantechnik herangezogen werden.

Der wesentliche Teil der Erfindung besteht darin, daß nach dem beschriebenen Verfahren reine nanoskalige Titandioxidschichten oder Schichten aus Titandioxid und anderen nanoskaligen Materialien mit guter mechanischer Festigkeit bereits bei Temperaturen von ca. 100° C hergestellt werden können.

Nach dem vorher bekannten Stand der Technik waren zum Erreichen gleicher Festigkeit der Metalloxidschicht Temperaturen oberhalb 400° C erforderlich.



Die auf diese Weise bei niedrigen Temperaturen herstellbaren, keramischen oder keramisch-metallischen Schichten sind neben einer Reihe herkömmlicher Anwendungen auch für eine ganze Reihe neuer Anwendungen von Keramik einsetzbar. Möglich ist der Einsatz als katalytisch aktive Schichten, als Sensoren, zum Immobilisieren von Enzymen und Katalysatoren, zur Herstellung photovoltaischer Zellen, zur Herstellung photokatalytischer Schichten sowie der Einsatz als filteraktive Schichten für den Einsatz als Filtermembranen. Durch die gute Haftung auf Metallen ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten als temperaturfeste Isolatoren für elektrische Leitungen, aber auch als Kondensatoren mit gesuchten Eigenschaften.

Der Vorteil gegenüber den bekannten Herstellungsverfahren für keramische Schichten besteht erfindungsgemäß also darin, daß das Ziel der Herstellung keramischer Schichten bereits bei milden thermischen Bedingungen erreicht wird. Neben den Einsparungen bei den Herstellungskosten für rein keramische Schichten ergeben sich völlig neue Möglichkeiten, da auch thermisch empfindliche Verbindungen, wie z.B. organische Verbindungen, mit definierten katalytischen, optischen oder elektrischen Eigenschaften im Keramikverbund fest eingeschlossen werden können.

## Patentansprüche

### Herstellung keramischer Schichten und deren Verwendung

#### Anspruch 1

Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten, gekennzeichnet dadurch, daß eine Dispersion, hergestellt durch

- a) Hydrolyse einer hydrolysierbaren Titanverbindung, z.B. 10 - 40 Gewichtsteile, vorzugsweise 29 Teile Titantetraisopropylat mit 5 - 20 Gewichtsteilen, vorzugsweise 14 Teilen Wasser und
- b) anschließende Peptisierung des gewonnenen Hydrolysates durch Zugabe und Rühren mit einer starken Säure, vorzugsweise 42 Gewichtsteilen Salzsäure (25 % ig) und
- c) Zugabe zu der so gewonnene Lösung und Verrühren von 10 - 25 Gewichtsteilen, vorzugsweise 15 Teilen nanokristallinem und/oder kristallinem Titandioxid

als dünne Schicht von z.B. 0,1 - 10 µm auf einen Träger aus Glas, Metall, Keramik oder Kunststoff durch z.B. Rakeln, Sprühen oder Drucken aufgebracht wird und auf dem Träger bei einer Temperatur von etwa 100° C, vorzugsweise in einem Heißluftstrom innerhalb etwa 5 Minuten verfestigt wird.

#### Anspruch 2

Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß statt des nanokristallinen und/oder kristallinen Titandioxides oder zusätzlich zu Titandioxid ein anderes kristallines oder nanokristallines Metalloxid oder mehrere andere kristalline oder nanokristalline Metalloxide, wie Aluminiumoxid, Bleioxid, Chromoxid, Eisenoxid, Indiumoxid, Kupferoxid, Magnesiumoxid, Rutheniumoxid, Siliciumoxid, Titansuboxid, Vanadiumoxid, Wolframtrioxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Zirkonoxid oder Mischoxide, wie Silikate, Titanate oder Selenide, Telluride, Sulfide, Carbide, Nitride in kristalliner oder nanokristalliner Form zur Herstellung der Dispersion verwendet werden.

#### Anspruch 3

Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß anstelle oder zusätzlich zum Metalloxid Metallpulver aus Aluminium, Blei, Bronze, Chrom, Eisen, Gold, Hastelloy, Inconel, Kupfer, Magnesium, Molybdän, Monel, Nickel, Palladium, Platin, Rhodium, Rhenium, Silber, rostfreiem Stahl, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink, Zinn oder Zirkon in Pulverform, vorzugsweise nanometergroßen Teilchen zur Herstellung der Dispersion verwendet wird.

#### Anspruch 4

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen, gekennzeichnet dadurch, daß das als Träger für die keramische Schicht dienende Substrat aus porösem

Glasvlies oder Sinterglas, poröser Keramik oder Keramikvlies, Metallvlies oder porösem Sintermetall oder Kunststoffvlies oder porösem Sinterkunststoff besteht, wobei eine Porenweite von 0,5 - 30 µm bevorzugt wird.

#### Anspruch 5

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zum wasser- und temperaturfesten, flächigen Verkleben von Glas, keramischen und metallischen Bauteilen, gekennzeichnet durch dünnes Bestreichen der zu verklebenden Flächen, wobei wenigstens eine der zu verklebenden Flächen aus porösem Material bestehen muß, mit einer Dispersion hergestellt aus 24 Teilen Titantetraisopropylat, 12 Teilen Wasser, 35 Teilen Salzsäure (25 %) und 5 Teilen nanokristallinem Titandioxid sowie 20 - 55 Teilen Aluminiumoxid (ALCOA 3000 CT) und/oder 0 - 5 Teilen nanokristallinem Aluminiumoxid und anschließendem Verfestigen bei 100° C innerhalb etwa 20 Minuten.

#### Anspruch 6

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung für elektrische Anwendungen oder in der Halbleitertechnik, z.B. in der Photovoltaik zur Herstellung der Arbeitselektrode aus Titandioxid, gekennzeichnet dadurch, daß eine Elektrode aus leitfähig beschichtetem Glas oder Kunststoff oder eine Metallelektrode mit einer Dispersion, hergestellt aus z.B. 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15-25 Teilen nanokristallinem Titandioxid, sowie je nach Arbeitsgang statt Titandioxid mit photosensibilisiertem Titandioxid und/oder 0 - 5 Teilen nanokristallinem Aluminiumoxid, 0 - 2 Teilen Titan(III)chlorid, in 1 - 5 Arbeitsgängen jeweils in einer Dicke von 5 - 40 µm durch Auftragen beschichtet und nach jedem Auftragen im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird.

#### Anspruch 7

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung in der Elektrotechnik und als Halbleitermaterial z.B. als Isolatoren und als Kondensatoren, gekennzeichnet dadurch, daß die Oberfläche von leitenden Materialien aus z.B. Aluminium mit z.B. einer Dispersion, hergestellt aus 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, in einer Dicke von 5 - 10 µm beschichtet und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird und dadurch die leitenden Materialschichten beim Aufwickeln elektrisch gegeneinander isoliert sind.

#### Anspruch 8

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung für Anwendungen in der Biotechnologie durch Immobilisieren von Enzymen in der keramischen Schicht, gekennzeichnet dadurch, daß 1 - 2 Teile Enzym der keramischen Dispersion, z.B. gebildet aus 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, zugegeben und verrührt und in einer Dicke von 5 - 10 µm auf einen Träger aufgerakelt und im Warmluftstrom bei etwa 80° C über 1 Stunde getrocknet wird.

## Anspruch 9

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung als Katalysatoren, z.B. als Titandioxidschichten zur photokatalytischen Oxidation unter UV - Bestrahlung gekennzeichnet dadurch, daß z.B. eine Dispersion, hergestellt aus 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %) und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, in einer Dicke von 5 - 10 µm auf einer Glasplatte aufgerakelt oder beispielsweise Glasfasern durch Eintauchen in die Dispersion beschichtet werden und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird

## Anspruch 10

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung als Sensoren, z.B. Gassensoren, besonders Titandioxidschichten als Sauerstoffsensoren, gekennzeichnet dadurch, daß z.B. eine Dispersion, hergestellt aus 29 Teilen Titantetraisopropylat, 14 Teilen Wasser, 42 Teilen Salzsäure (25 %), 0 - 3 Teilen Titan(III)chlorid und 15 Teilen nanokristallinem Titandioxid, in einer Dicke von 5 - 10 µm auf ein geeignetes Substrat aufgerakelt oder aufgedruckt wird und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird

## Anspruch 11

Herstellung keramischer Schichten nach den voranstehenden Ansprüchen zur Verwendung in der Filtertechnik, gekennzeichnet dadurch, daß z.B. eine Dispersion, hergestellt aus 12 Teilen Titantetraisopropylat, 6 Teilen Wasser, 17 Teilen Salzsäure (25 %) und 0 - 5 Teilen nanokristallinem Titandioxid, vorzugsweise 0 Teilen, sowie 0 - 80 Teilen Aluminiumoxid (ALCOA 3000 CT), vorzugsweise 55 Teilen in einer Dicke von 2 - 50 µm auf einen porösen Träger aus Keramik, Glas, Kunststoff oder Metall aufgerakelt oder aufgedruckt wird und im Warmluftstrom bei 100° C über etwa 5 Minuten getrocknet wird und die entstandene mikro- oder ultraporöse Schicht als filteraktive Schicht für die Stofftrennung als Membranfilter für die Umkehrosmose, Ultrafiltration, Mikrofiltration und Gasseparation verwendet wird.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6	C04B41/87	C03C17/25	C08J7/06	B01J21/06	B01D71/02
	C12N11/14	C04B37/04	C04B37/00	C04B37/02	H01G9/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B C03C C08J B01D C12N H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 358 338 (ALCAN INTERNATIONAL LTD.) 14.März 1990 siehe Seite 4, Zeile 42 - Zeile 56 siehe Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 6 siehe Beispiele siehe Seite 5, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 6 ---	1,2,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004 no. 054 (C-008), 23.April 1980 & JP,A,55 024923 (TEIJIN LTD.) 22.Februar 1980, siehe Zusammenfassung --- -/--	1,4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. 10. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, Bd. 1758, 20. - 22.Juli 1992 SAN DIEGO, USA, Seiten 67-76, H. HIRASHIMA, T. KUSAKA 'Structure of TiO <sub>2</sub> sol-gel coatings' siehe das ganze Dokument ---	1,4
A	THIN SOLID FILMS, Bd. 219, Nr. 1/2, 30.Oktober 1992 LAUSANNE CH, Seiten 18-23, XP 000334896 L. HU ET AL. 'Effects of solvent on properties of sol-gel derived TiO <sub>2</sub> coating films' siehe 2.1 und 2.2 siehe Abbildung 2 ---	1,6,7
A	DATABASE WPI Week 9145 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 329765 & JP,A,03 221 146 (MITSUBISHI HEAVY IND KK) , 30.September 1991 siehe Zusammenfassung ---	1,11
A	WO,A,93 20569 (SANDOZ ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT) 14.Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Absatz 2 siehe Beispiele 1,2 ---	1,6,7
A	EP,A,0 581 216 (ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD.) 2.Februar 1994 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 51 siehe Seite 3, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 42 siehe Beispiele ---	1,6-10
A	YOGYO-KYOKAI-SHI, Bd. 95, Nr. 2, 1987 JAPAN, Seiten 150-155, T. YOKO ET AL. 'Photoelectric properties of TiO <sub>2</sub> films prepared by the sol-gel method' siehe das ganze Dokument ---	1,6,7
A	DATABASE WPI Week 9044 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 330568 & JP,A,02 236 151 (JAPAN ELEC CONTROL SYS) , 19.September 1990 siehe Zusammenfassung ---	10
	--- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Bd. 29, Nr. 21, 1994 LONDON GB, Seiten 5773-5778, R. MIZUTANI ET AL. 'Coating of polymethylmethacrylate with transparent SiO <sub>2</sub> thin films by a sol-gel method' siehe 2. Experimental procedure siehe 4. Conclusion -----	1,4

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-358338	14-03-90	AT-T- 109217	15-08-94
		AU-B- 625900	16-07-92
		AU-B- 3951189	15-02-90
		DE-D- 68917059	01-09-94
		DE-T- 68917059	17-11-94
		ES-T- 2059772	16-11-94
		JP-A- 2085373	26-03-90
-----			
WO-A-9320569	14-10-93	AU-B- 3752293	08-11-93
-----			
EP-A-581216	02-02-94	AU-B- 4216893	03-02-94
		CN-A- 1093060	05-10-94
		EP-A- 0675086	04-10-95
		JP-A- 7000819	06-01-95
		JP-A- 6293519	21-10-94
		JP-A- 7002522	06-01-95
-----			





PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C03C 25/02, C04B 41/50, B01J 35/02</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/64364</b> (43) Date de publication internationale: 16 décembre 1999 (16.12.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01375</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 juin 1999 (10.06.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/07276 10 juin 1998 (10.06.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN RECHERCHE [FR/FR]; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MARZOLIN, Christian [FR/FR]; 10, rue Sainte Anastase, F-75003 Paris (FR). MARCHAL, Arnaud [FR/FR]; 48, rue d'Aumale, F-60500 Chantilly (FR). TALPAERT, Xavier [FR/FR]; 46, avenue Simon Bolivar, F-75019 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: RENOUS CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: SUBSTRATE WITH A PHOTOCATALYTIC COATING</p> <p>(54) Titre: SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a substrate that contains a fibrous material and is provided with a coating with photocatalytic properties on at least one part of its surface and/or thickness. Said coating comprises an oxide or sulphur type semi-conductive material with photocatalytic properties.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet un substrat comprenant un matériau fibreux et muni sur au moins une partie de sa surface et/ou dans son épaisseur d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant un matériau semi-conducteur à propriétés photocatalytiques du type oxyde ou sulfure. L'invention a également pour objet son procédé de fabrication et ses applications.</p>			

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

**SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE**

10        La présente invention concerne des substrats munis d'un revêtement photocatalytique, le procédé d'obtention d'un tel revêtement et ses différentes applications.

Elle concerne plus particulièrement les revêtements comprenant des matériaux semi-conducteurs à base d'oxyde métallique, notamment  
15 d'oxyde de titane, qui sont aptes, sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde adéquate, à initier des réactions radicalaires provoquant l'oxydation de produits organiques. Ces revêtements permettent ainsi de conférer de nouvelles fonctionnalités aux matériaux qu'ils recouvrent, notamment des propriétés anti-salissures, fongicides, bactéricides,  
20 algicides, anti-odeur, éventuellement combinées à des propriétés hydrophiles, anti-buée ...

Des substrats très divers ont jusque-là été envisagés, notamment des matériaux de construction utilisés dans le domaine du bâtiment ou des véhicules (vitrages, matériaux de façade, de bardage ou de toiture, ...)  
25 ou des matériaux utilisés dans des procédés d'épuration.

Il est ainsi connu des demandes de brevet internationales WO97/10186 et WO97/10185 des revêtements contenant du  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase à propriétés photocatalytiques, revêtements obtenus à partir de la décomposition thermique de précurseurs organo-métalliques  
30 appropriés et/ou à partir de particules de  $\text{TiO}_2$  "pré-cristallisées", et notamment adaptés au dépôt en couche mince sur du verre pour préserver sa qualité optique.

Il est également connu de la demande de brevet EP-A-0 306 301, l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique sur des matériaux fibreux utilisés pour purifier l'air, le dépôt du  $\text{TiO}_2$  s'effectuant par un procédé de type sol-gel.

5 L'invention a alors pour but l'amélioration de ces revêtements photocatalytiques, visant notamment à leur assurer une meilleure tenue sur tout type de substrat, et notamment une meilleure adhérence et une meilleure durabilité, tout particulièrement sur des substrats présentant des caractéristiques de porosité ou de rugosité de surface.

10 L'invention a tout d'abord pour objet un substrat comprenant un matériau fibreux et muni sur au moins une partie de sa surface et/ou dans son épaisseur d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant un matériau semi-conducteur à propriétés photocatalytiques du type oxyde ou sulfure associé à un promoteur d'adhérence audit  
15 matériau fibreux.

Le matériau semi-conducteur "actif" vis-à-vis de la photocatalyse peut être selon l'invention à base d'oxyde métallique au moins partiellement cristallisé, par exemple de l'oxyde de zinc, de l'oxyde d'étain, de l'oxyde de tungstène. L'exemple préféré selon l'invention concerne  
20 l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, qui est la phase cristalline qui confère au  $\text{TiO}_2$  ses propriétés photocatalytiques. Il peut aussi s'agir de semi-conducteurs appartenant à la famille des sulfures, également au moins partiellement cristallisés, comme le sulfure de zinc ou de bore. (Dans la suite du texte, pour plus de  
25 simplicité, on mentionnera l'oxyde de titane, étant entendu que les indications données seront tout aussi valables pour les autres matériaux semi-conducteurs cités plus haut).

On comprend par "matériau fibreux" au sens de l'invention tout matériau contenant des fibres, notamment minérales, plus  
30 particulièrement des fibres agencées en laine minérale de verre ou de roche, du type de celles utilisées dans l'isolation thermique/phonique ou

pour constituer des substrats de culture hors-sol. Ce terme de " matériau fibreux " inclut également les fibres/filaments agencés en fils, du type des fils utilisés dans le renforcement, notamment en verre.

Ces matériaux fibreux de base sont ensuite incorporés dans un  
5 " substrat " au sens de l'invention, sous diverses formes : il peut s'agir de feutres, mats, voiles, " coquilles " destinées à l'isolation de conduits, en laine minérale, des fils textiles assemblés en tissus, ou voile de non-tissé, en substrats de type papetier ...

Un revêtement photocatalytique permet de conférer à ces substrats  
10 connus de nouvelles fonctionnalités très intéressantes. Ainsi, les feutres/mats de laine minérale utilisés principalement dans l'isolation peuvent n'être traités que superficiellement, que sur l'une de leurs faces par exemple, ou sur chacune de leurs faces, et acquérir une fonction anti-salissure/anti-odeur sur au moins une de leurs faces traitées (la face  
15 visible et/ou la face cachée), dans des structures de faux-plafonds de bâtiments, dans des écrans acoustiques en bordure de routes ou de voies ferrées ..., la condition posée étant que le revêtement photocatalytique soit accessible à une source lumineuse, naturelle ou artificielle. Toujours dans le domaine de l'isolation, les " coquilles " précitées peuvent aussi être  
20 traitées côté intérieur et/ou extérieur ou sur toute leur épaisseur par exemple, pour leur conférer une fonction anti-salissure et/ou bactéricide, fongicide. Sous forme de mats ou de coquilles, les substrats traités selon l'invention peuvent avantageusement être disposés autour des gaines d'évacuation, dans tout système de ventilation ou de climatisation, mais  
25 aussi en étant disposés à l'intérieur de ces conduits, ces dispositifs étant de véritables nids à bactéries, la condition étant qu'il faut prévoir des moyens pour que le revêtement photocatalytique soit exposé à suffisamment de rayons ultraviolets pour être efficace : en face externe, visible, l'éclairage naturel peut suffire. Sinon, il faut associer aux  
30 substrats les moyens d'éclairage artificiels du type lampes à halogènes ou tubes fluorescents.

Une autre application concerne tous les systèmes de réflexion et/ou de diffusion de lumière naturelle ou provenant de moyens d'éclairage artificiels, comme des abat-jours, des rideaux, quand le substrat est par exemple sous forme de voile.

- 5 L'autre grande application, à part l'isolation thermique ou phonique, des substrats traités selon l'invention concerne la filtration ou l'épuration de fluides.

Il peut s'agir de tout filtre utilisé dans la filtration de gaz, notamment de l'air, de type voile ou filtre papetier, utilisé par exemple  
10 dans les systèmes de ventilation/climatisation d'habitacles évoqués plus haut, ou de locaux industriels, de véhicules ou de salles de laboratoire à taux de poussières contrôlé, du type salle " blanche ".

Le terme de " filtre " recouvre au sens de l'invention deux notions, à la fois la notion d'une véritable filtration où l'on sépare mécaniquement  
15 des particules de leur gaz porteur, et la notion de diffuseur, notamment de diffuseur anti-odeur, où le gaz à traiter n'est pas nécessairement contraint de passer à travers le substrat photocatalytique, où il peut notamment simplement être mis en contact avec celui-ci sans retenir les particules en suspension.

20 On peut citer beaucoup d'autres applications des " filtres " pour gaz selon l'invention : ils peuvent aussi être utilisés pour épurer tout type d'effluents gazeux industriels, ou toute atmosphère d'un local, d'un lieu public donné (en tant que diffuseur anti-odeur dans le métro par exemple). Ils peuvent notamment permettre de réduire le taux de " VOC "   
25 (composés organiques volatils) d'un courant gazeux, d'une atmosphère donnés.

Les filtres, traités en surface ou dans leur épaisseur peuvent devenir beaucoup plus efficaces, et beaucoup plus durables : en effet, le traitement selon l'invention leur donne la capacité non seulement  
30 d'éliminer les micro-organismes, mais aussi de dégrader les résidus organiques du type graisses qui constituent généralement pour une bonne

part les particules qui viennent colmater progressivement le filtre. Avec l'invention, ces filtres ont donc une durée de vie plus longue. Ils ont en outre une fonction anti-odeur.

Il peut aussi s'agir de filtres pour des liquides.

5 Les filtres pour liquide selon l'invention ont de nombreuses applications : ils peuvent être utilisés pour le recyclage d'eaux usées, le recyclage de l'eau des systèmes d'irrigation de substrats de culture hors-sol (pour désinfecter l'eau). Ils peuvent aussi remplir une fonction de dépollution, dépollution des sols notamment, ou une fonction de  
10 retraitement/dépollution d'effluents liquides industriels.

On a vu l'intérêt de traiter selon l'invention tous ces substrats fibreux. Cependant, les munir d'un revêtement photocatalytique n'était pas au premier abord très facile. En effet, se posaient la question du mode de dépôt du revêtement sur un substrat généralement non lisse, non plan,  
15 de type rugueux, poreux, et celle de la durabilité de ce revêtement.

La solution de l'invention a consisté à moduler la façon dont on l'appliquait sur le substrat, à savoir superficiellement ou dans son épaisseur, selon les applications visées en fonction des besoins, et à assurer la solidarisation du  $\text{TiO}_2$  anatase du revêtement, celui qui possède  
20 les performances photocatalytiques, au matériau fibreux par l'intermédiaire d'un promoteur d'adhérence approprié. Ce dernier peut ainsi servir de " matrice " aux éléments " actifs " du revêtement vis-à-vis du phénomène de photocatalyse.

Selon une première variante, l'oxyde de titane est déjà pré-cristallisé  
25 au moins partiellement sous forme anatase quand il est incorporé au revêtement, avant d'être déposé sur le substrat. Il peut être introduit dans le revêtement sous forme de particules cristallines en suspension colloïdale, ou sous forme de poudre sèche, constituée de particules éventuellement plus ou moins agglomérées entre elles. Cette variante  
30 présente l'avantage de ne pas imposer un traitement thermique spécifique

élevé au revêtement/substrat sur lequel il est déposé (le  $\text{TiO}_2$  cristallise sous forme anatase généralement autour de  $400^\circ\text{C}$ ).

Selon une seconde variante (qui peut être combinée avec la première), l'oxyde de titane provient de la décomposition thermique de précurseurs, notamment du type organo-métallique ou halogénure métallique, au sein du revêtement. On peut ainsi fabriquer "in-situ", le  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase dans le revêtement une fois appliqué au substrat, en prévoyant un traitement thermique adhoc, qui doit cependant être compatible avec le substrat et le promoteur d'adhérence choisis.

En ce qui concerne le promoteur d'adhérence, celui-ci peut être mono-ou multi-composants, son ou ses composants pouvant être organique(s), minéral(aux) ou "hybrides" organo-minéral(aux).

Il peut ainsi comprendre un composant silicié, sous forme moléculaire ou sous forme polymérique, du type silane, silicone ou siloxane par exemple. Ces composants présentent en effet une bonne affinité avec la plupart des fibres minérales, verre, roche ou même céramique intéressant l'invention. On peut même, dans certains cas, parler d'une sorte de greffage du  $\text{TiO}_2$  cristallisé aux fibres minérales par ce type de composant.

Le promoteur d'adhérence peut aussi comprendre un ou plusieurs polymères de type organiques. En fait, deux cas de figure se présentent : on peut choisir des polymères organiques standards, par exemple du type acrylique, phénol-formol ... Dans ce cas, ce composant risque d'être dégradé progressivement par photocatalyse par le  $\text{TiO}_2$ , au moins dans les zones (superficielles) du substrat susceptible d'être exposées aux rayons ultraviolets. Cependant, le processus peut en fait s'avérer avantageux dans certaines applications, en "libérant", relarguant ainsi progressivement du  $\text{TiO}_2$  actif. Mais on peut préférer éviter ou ralentir au maximum cette dégradation, en choisissant des polymères appropriés, généralement des polymères fluorés résistant bien à des attaques photocatalytiques, par exemple du type polymère acrylique fluoré, du type



polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.), polyfluorure de vinylidène (P.V.D.F.), copolymères tétrafluoroéthylène-éthylène (E.T.F.E.), etc...

Une alternative consiste à garder un promoteur d'adhérence à base de polymère(s) organiques(s), et à contrecarrer leur dégradation par des  
5 additifs appropriés, notamment appartenant à la famille des anti-oxydants (comme le produit vendu sous la dénomination IRGANOX par la société Ciba), et/ou des absorbeurs d'ultra-violets (comme le produit vendu sous la dénomination TINUVIN par la même société) et/ou de stabilisants sous  
10 forme d'amines à encombrement stérique connues sous l'appellation anglo-saxonne " hindered amine light stabilizers " ou " HALS ".

Le promoteur d'adhérence peut aussi comporter au moins un oxyde métallique du type  $TiO_2$  ou  $SiO_2$  provenant de la décomposition thermique de précurseurs du type siliciés, organo-métallique ou halogénure  
15 métallique au sein du revêtement. Dans ce cas, le composant  $TiO_2$  ou  $SiO_2$  se trouve généré in-situ dans le revêtement, notamment une fois appliqué au substrat, par un traitement thermique approprié compatible avec le substrat. Dans le cas du  $TiO_2$ , il n'est cependant pas nécessaire d'envisager des températures très élevées nécessaires à une cristallisation anatase, si l'on recherche uniquement une fonction de promoteur  
20 d'adhérence : il peut parfaitement être amorphe ou partiellement cristallisé sous différentes formes cristallines, tout comme le  $SiO_2$ . On peut ainsi avoir un revêtement du type matrice d'oxyde métallique amorphe venant fixer les particules " actives " d'oxyde photocatalytique cristallisé.

25 Le promoteur d'adhérence peut aussi comporter au moins un composant minéral, choisi parmi les phosphates d'aluminium et les aluminosilicates de potassium ou de calcium.

Un mode de réalisation de l'invention consiste à ce que au moins un des deux éléments essentiels du revêtement, à savoir d'une part les  
30 éléments " actifs ", (vis-à-vis de la photocatalyse) et d'autre part le

promoteur d'adhérence, fasse partie du liant permettant la cohésion intrinsèque du matériau fibreux.

En effet, s'il s'agit de laine minérale, verre ou roche, du type isolation, telle que celle produite par ISOVER SAINT-GOBAIN, celle-ci est dans de nombreuses applications munie d'un liant désigné sous le nom d'encollage généralement et appliqué généralement en phase liquide par pulvérisation sous les organes de fibrage. Le solvant/dispersant est généralement aqueux, il s'évapore au contact ou à proximité des fibres chaudes. Les agents de collage des fibres entre elles, généralement du type résine par exemple phénolique telle que des polymères urée-phénol-formaldéhyde durcissent à chaud. Une possibilité consiste alors à ajouter au milieu aqueux de l'encollage le promoteur d'adhérence et les éléments " actifs ", ou même à utiliser/adapter les composants de l'encollage pour leur faire jouer simultanément le rôle de liant des fibres entre elles et de promoteur d'adhérence fibres/éléments " actifs ".

Pour plus de détails sur des compositions d'encollage type et leur mode d'application sur les fibres, on peut avantageusement se reporter, notamment, aux brevets EP-148 050, EP-246 952, EP-305 249, EP-369 848, EP-403 347, EP-480 778, EP-512 908. Il est cependant à noter que dans des applications particulières, la laine minérale peut être dépourvue de liant, par exemple celle constituée de fibres relativement fines utilisées pour réaliser des filtres papetiers, telles que décrites par exemple dans les brevets EP-0 267 092 et EP-0 430 770, ou des feutres aiguilletés.

S'il s'agit plutôt d'un matériau fibreux de type fils de renforcement, fils textile, notamment tel que celui fabriqué par VETROTEX, la cohérence des fils issus de l'assemblage de filaments unitaires sous filière est généralement assurée par application d'un liant désigné généralement sous le terme de composition d'ensimage. Là-encore, il est appliqué en phase liquide et comprend un ou plusieurs agents " collants " des fibres/filaments. On peut donc choisir d'ajouter au milieu liquide les éléments " actifs " et/ou le promoteur d'adhérence selon l'invention, ou

encore adapter sa composition pour lui faire jouer à la fois le rôle de liant inter-filament et de promoteur d'adhérence fils/éléments " actifs ".

Pour plus de détails sur des compositions d'ensimage, on peut avantageusement se reporter, notamment, aux brevets EP-243 275, EP-394 090, EP-635 462, EP-657 396, EP-657 395, EP-761 619, WO-98/18737.

On peut aussi citer le brevet WO.98/516 33, concernant le dépôt d'ensimage en deux temps sous l'organe de fibrage, ensimage en outre apte à polymériser à température ambiante. Dans ce cas, on peut choisir d'introduire le matériau à propriétés photocatalytiques soit dans la première composition d'ensimage, soit dans la seconde, soit dans les deux.

Tous ces ensimages évoqués plus haut sont généralement appliqués à l'aide de rouleaux ensimeurs juste sous la filière, sur le matériau fibreux encore sous forme de filaments unitaires en cours de rassemblement en fils. Il existe aussi des liants destinés à assurer la cohésion de mats (ou voiles) obtenus à partir d'une nappe de fils de verre, et que l'on projette sur des fils continus ou non, déjà ensimés. On peut citer à titre d'exemple le brevet WO-97/21861. On peut incorporer le matériau photocatalytique dans ce liant, servant également de promoteur d'adhérence.

Les ensimages ou liants cités plus haut sont soit en phase aqueuse, soit en phase non aqueuse (comme ceux décrits plus haut dans les brevets EP-657 395 et EP-657 396 pré-cités). Dans ce dernier cas de figure, on n'a généralement plus besoin de traitement thermique pour éliminer l'eau, les composants choisis étant alors choisis de façon à pouvoir polymériser à température ambiante. Dans ce cas, on privilégie l'incorporation de matériaux à propriétés photocatalytiques pré-existantes indépendamment de tout traitement thermique, comme des particules de faible diamètre en oxyde de titane cristallisé.

Comme évoqué plus haut, le matériau fibreux selon l'invention peut donc être agencé sous forme de voile (de parement par exemple), de feutre, de papier, de formes géométriques diverses (feuilles type papier plan ou

plissé par exemple, panneau, " coquille " cylindrique creuse, voile tissé ou non tissé ...). Le matériau fibreux peut aussi être en vrac, sous forme de bourre ou de flocons calibrés ou non.

Avantageusement, le revêtement photocatalytique de l'invention est  
5 appliqué au matériau fibreux de façon à ce qu'au moins une partie des  
" fibres " dudit matériau (incluant les notions de fibres, de filaments, de  
fils) soit gainée par le revêtement sur une épaisseur d'au moins 5 nm,  
notamment sur une épaisseur de l'ordre de 30 à 50 nm.

Ce gainage assure une efficacité maximale au revêtement, son  
10 activité photocatalytique étant d'autant plus grande qu'il se trouve réparti  
sur une surface spécifique importante. L'épaisseur préférée tient compte  
de la taille moyenne la plus communément trouvée des cristallites de  $\text{TiO}_2$   
anatase.

L'invention a également pour objet les procédés de fabrication des  
15 substrats définis plus haut.

Selon une première variante, on dépose le revêtement  
photocatalytique, en phase liquide, sur la ligne de production même du  
matériau fibreux. L'intérêt de cette variante réside dans le fait que l'on  
peut traiter le matériau fibreux encore semi-fini, et exploiter au mieux la  
20 température à laquelle il se trouve par exemple, d'où un gain en termes de  
temps et de coût de production. Ainsi, un premier mode de réalisation  
consiste à faire un dépôt " à chaud " du revêtement, entre les organes de  
fibrage et les organes de réception des fibres. Les organes de fibrage  
peuvent consister en des assiettes de centrifugation de verre dits " organes  
25 de centrifugation interne ", comme cela est par exemple décrit dans les  
brevets EP-0 189 534 et EP-0 519 797, permettant de fibrer de la laine  
minérale de type verre, ou des organes de fibrage par centrifugation dite  
externe à l'aide d'une succession de roues de centrifugation, comme cela  
est par exemple décrit dans les brevets EP-0 465 310 ou EP-0 439 385 et  
30 permettant d'obtenir de la laine minérale de type roche, basalte. Il peut  
aussi s'agir d'organes de fibrage par étirage mécanique pour obtenir des

5        fils de verre de renforcement, par étirage pneumatique ou par étirage à la vapeur, selon des procédés bien connus de l'homme de l'art. On utilise ainsi le fait que les fibres sont encore à une température relativement élevée, en appliquant le revêtement généralement en solution/dispersion dans un solvant par exemple aqueux s'évaporant au contact ou à proximité des fibres. Le chaleur peut aussi permettre de durcir le ou les composants du promoteur d'adhérence s'ils sont du type résine, ou de les décomposer thermiquement s'ils sont du type précurseur silicié ou précurseur métallique mentionné plus haut.

10        Comme mentionné plus haut, le revêtement en phase liquide peut être appliqué en même temps qu'un éventuel " liant " du type composition d'encollage ou d'ensimage, ou même en faire partie. On peut aussi préférer de l'appliquer au matériau fibreux avant ou après ledit " liant ".

15        Selon un second mode de réalisation de cette première variante, on peut déposer le revêtement photocatalytique toujours généralement en phase liquide " après " les organes de réception recueillant les fibres/filaments, fils issu(e)s des organes de fibrage, et notamment avant ou pendant le traitement thermique post-fibrage du matériau fibreux. Ainsi, pour la laine minérale de type isolation, les organes de réception sont généralement constitués par un tapis convoyeur aspirant, rassemblant la laine minérale et la faisant passer dans une étuve de conformation. Il peut être judicieux d'appliquer le revêtement entre les deux organes (fibrage/réception), par exemple superficiellement, et d'utiliser la chaleur de l'étuve pour durcir, achever le revêtement si  
25        nécessaire.

De même, dans le domaine du verre de renforcement, les fils sont étirés et enroulés sous forme de bobines, ou coupés sous filière après avoir été ensimés de façon appropriée, puis généralement séchés dans des enceintes chauffées, avant d'être transformés et/ou utilisés.

30        Comme évoqué plus haut, on peut donc déposer le revêtement photocatalytique juste sous la filière, notamment concomitamment au

dépôt de l'ensimage auquel il peut se trouver incorporé. On peut aussi le déposer lors de l'étape de finissage des fils bobinés en produits finis : il peut par exemple s'agir de l'opération de transformation visant à fabriquer des mats de fils coupés, en reprise. On peut aussi le déposer sur la ligne  
5 en aval, notamment lors de la transformation des fils continus regroupés en nappe en mat de fils continus.

Dans ces deux derniers cas, le revêtement photocatalytique peut être déposé par un système de projection du type pulvérisateur adapté, avant, en même temps que le liant utilisé, (ou être associé à lui en une  
10 même phase liquide), ou après son application. Le liant pour mat étant soit liquide (généralement une émulsion aqueuse), soit en poudre, le liant et les éléments nécessaires à la formation du revêtement peuvent être associés en une même phase liquide ou pulvérulente (par exemple quand les éléments actifs sont de la poudre de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique).

De façon similaire dans le domaine de la laine minérale d'isolation, on peut traiter le produit fibreux lors de sa transformation, notamment pendant sa transformation en voile de verre à partir de nappes de fibres de verre. Comme cette opération nécessite aussi l'utilisation d'un second encollage qui doit ensuite être durci thermiquement pour assurer la  
15 cohésion du voile, on peut introduire dans ce second encollage les éléments aptes à lui conférer les propriétés photocatalytiques voulues.

Selon une seconde variante, on dépose le revêtement photocatalytique en phase liquide sur le matériau fibreux fini, en reprise. Il s'agit alors là plutôt d'un traitement à "froid", nécessitant un  
25 traitement thermique post-dépôt pour évaporer le solvant et éventuellement durcir (si on se trouve en phase liquide, et non pulvérulente bien sûr), achever de constituer le revêtement.

Quelle que soit la variante choisie, le revêtement peut être déposé par différentes techniques. Si le revêtement contient dès le départ des  
30 particules, ou de la poudre de  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase "actif", il n'est pas nécessaire que le substrat fibreux soit très chaud, les températures

inférieures à 300°C et même inférieures à 200°C peuvent suffire, voire une température ambiante, donc des températures que l'on trouve sur les lignes de production des matériaux fibreux minéraux les plus communs, des températures en outre compatibles avec les encollages/ensimages de ces matériaux généralement organiques au moins pour partie. Si par

5 contre, il faut générer le  $\text{TiO}_2$  anatase "in-situ", il est nécessaire d'envisager des températures de l'ordre de 400°C, plutôt avec des matériaux fibreux dépourvus de liant au sens général du terme et en reprise, par exemple par un procédé de type sol-gel.

10 Concrètement, on peut choisir d'imprégner à coeur le matériau fibreux et utiliser une technique de type "trempé" où l'on immerge au moins partiellement le matériau fibreux dans un bain contenant le revêtement en phase liquide. On peut choisir aussi une enduction, une pulvérisation adaptée à un traitement superficiel. Le dépôt peut s'effectuer

15 également dans un fluide non liquide au sens usuel du terme, par exemple dans un fluide hypercritique.

L'invention a également pour objet l'application de ces substrats traités à des matériaux d'isolation thermique/phonique ou de parement, à fonction anti-salissure, fongicide, anti-bactérie, anti-odeur, à des filtres

20 pour liquide ou gaz de type papetier, ou de type feutre, coquille.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs à l'aide de la figure suivante :

□ **figure 1** : un cliché obtenu par microscopie à balayage

25 électronique (MEB) de la surface d'un matériau fibreux traité selon l'invention.

Tous les exemples suivant concernent le dépôt d'un revêtement dont les éléments "actifs" photocatalytiques sont en  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase. (Il va de soi que, comme évoqué précédemment, l'invention s'applique de la

30 même façon à des éléments "actifs" semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques similaires ou  $\text{TiO}_2$  anatase, et pouvant se présenter sous

la même forme, notamment l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain et l'oxyde de tungstène).

### **EXEMPLE 1**

5 Un feutre aiguilleté (dimensions 210 x 297 x 5 mm<sup>3</sup>) composé de fibres de verre de type isolation obtenues par centrifugation interne sans liant et de densité 55 kg/m<sup>3</sup> a été pulvérisé avec une solution aqueuse de TiO<sub>2</sub> sur toute son épaisseur, vendue sous la dénomination commerciale "TOSol" par Saga Céramics.

10 Cette solution comporte une dispersion de particules de TiO<sub>2</sub> cristallisé sous forme anatase, vraisemblablement constituée d'agglomérats de cristallites, ces agglomérats ayant une taille moyenne de l'ordre de 20 à 80 nm. Ces particules sont donc les éléments "actifs" en termes de photocatalyse. La solution comporte également un précurseur de TiO<sub>2</sub> organo-métallique qui va se décomposer en TiO<sub>2</sub> majoritairement  
15 amorphe par traitement thermique et qui va jouer le rôle de promoteur d'adhérence.

Le revêtement obtenu a été cuit à 200°C pendant 2 heures et comporte des nanocristaux d'anatase dans une matrice de TiO<sub>2</sub> amorphe. La couleur jaune du filtre ainsi fabriqué témoigne de la présence de  
20 composés organiques provenant de la solution de précurseur. Après 2 heures d'exposition aux ultraviolets A sous une dose de 4 W/m<sup>2</sup>, la couleur jaune a complètement disparu, ce qui montre une dégradation totale des polluants organiques résiduels.

### **EXEMPLE 2**

25 De la fibre de verre de type isolation obtenue par centrifugation interne sans liant a été transformée par voie papetière dans de l'eau pure. Le papier obtenu circulaire de diamètre 100 mm et de grammage 150 g/m<sup>2</sup>, a ensuite été imprégné sur toute son épaisseur en le trempant dans une dispersion alcoolique contenant en volume 5% d'eau, 1% de  
30 tétraéthoxysilane (le promoteur d'adhérence) et 1% de particules de TiO<sub>2</sub> cristallisé anatase de 30 nm de diamètre moyen (les éléments "actifs"). Le papier a été séché à l'air libre puis cuit en étuve à 450°C pendant 30



minutes. Ce filtre a ensuite été placé sur un orifice d'entrée d'une hotte d'aspiration. Un filtre témoin sans  $\text{TiO}_2$  anatase a été placé sur l'orifice voisin. Une lampe à ultraviolets A éclaire ces filtres à une dose de  $4 \text{ W/m}^2$ . Après 15 jours de fonctionnement de la hotte, le filtre traité était toujours

5 blanc alors que le filtre non traité était encrassé.

### **EXEMPLE 3**

Une composition d'encollage de laine de verre de type isolation obtenue par centrifugation interne a été fabriquée en mélangeant :

- ⇒ 55 g de résine obtenue par condensation de phénol et de formaldéhyde
- 10 dans un rapport molaire initial formaldéhyde/phénol d'environ 3,2/1, condensation opérée de façon conventionnelle avec un catalyseur sous forme de soude à 5,5% en poids par rapport au phénol,
- ⇒ 45 g d'urée,
- ⇒ 3 g d'aminopropyltriméthoxysilane,
- 15 ⇒ 0.3 g de sulfate d'ammonium,
- ⇒ 6 g d'ammoniaque à 30% volumique,
- ⇒ 1200 g d'une dispersion de particules de  $\text{TiO}_2$  cristallisé anatase à 25% en poids dans l'eau,
- ⇒ 34 litres d'eau

20 Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont d'un diamètre moyen d'environ 45 nm. Le promoteur d'adhérence de celles-ci peut être considéré comme l'ensemble des autres composants de l'encollage, et tout particulièrement le silane.

Cette composition a été pulvérisée par la couronne d'encollage pendant un fibrage de la laine de verre sous les assiettes de centrifugation. Le feutre obtenu a ensuite été passé sur ligne dans une étuve à  $180^\circ\text{C}$  pendant 2 minutes. Le feutre a un grammage de  $560 \text{ g/m}^2$ , une perte au feu de 1,4% (mesure connue de l'homme de l'art, exprimée en poids, en chauffant le feutre à une température suffisante pour

30 éliminer tous les composés organiques). Un morceau de  $1 \times 20 \times 40 \text{ mm}^3$  a été prélevé et mis dans une cuve avec 20 g d'une solution aqueuse à 1 g/l d'éthanol et 15 mg/l d'eau oxygénée. La solution a été éclairée par une

lampe à mercure produisant 4 W/m<sup>2</sup> d'ultraviolets et la concentration en eau oxygénée a été suivie par colorimétrie. On observe une oxydation de l'éthanol par l'eau oxygénée, catalysée par le TiO<sub>2</sub> anatase irradié aux ultraviolets.

5 L'activité photocatalytique du feutre a été évaluée en mesurant le poids d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milligrammes qui disparaît par gramme de fibre dans la solution et par heure. Le résultat a été de 4,4 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/g.fibre/heure.

Des échantillons issus du même traitement, de 200 x 300 x 200  
10 mm<sup>3</sup>, ont été soumis à une exposition solaire naturelle. Progressivement la couleur jaune caractéristique de la résine utilisée a disparu des surfaces exposées et jusqu'à quelques centimètres de profondeur. Cette disparition indique clairement une dégradation de la résine phénolique utilisée ainsi que la pénétration de l'effet photocatalytique au sein du matériau. Des  
15 résultats similaires ont été obtenus sous irradiation contrôlée UVA de 4 W/m<sup>2</sup> pendant 24 heures.

#### **EXEMPLE 4**

On a ajouté 280 g de glycidoxypropyltriméthoxysilane a une composition d'encollage similaire à l'exemple 3 (autre silane se combinant  
20 au précédent pour jouer le rôle de promoteur d'adhérence). Le feutre obtenu par fibrage et encollage avec cette solution a été étuvé à 180°C pendant 2 minutes. Le feutre a un grammage de 1 kg/m<sup>2</sup>, une perte au feu de 1,4%. La mesure de l'activité photocatalytique, opérée comme à l'exemple 3, a donné une valeur de 3 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/g.fibre/heure.

25 Les figures 1, 2 et 3 montrent, à trois échelles différentes, une fibre recouverte du revêtement photocatalytique. La figure 1 montre plus particulièrement une fibre à la surface de laquelle on distingue bien un gainage de particules de TiO<sub>2</sub>, deux agrandissements successifs étant montrés aux figures 2 et 3.

En conclusion, on constate que le revêtement de l'invention présente une activité photocatalytique prouvée sur fibres quelles que soient les variantes de réalisation :

5 L'exemple 1 illustre un dépôt " en reprise ", hors ligne de production de laine minérale, utilisant des particules de  $\text{TiO}_2$  " pré-cristallisées " et un promoteur d'adhérence minéral fabriqué in-situ sur un substrat fibreux de type feutre.

10 L'exemple 2 illustre également un dépôt " en reprise " sur un substrat fibreux de type papier, avec des particules de  $\text{TiO}_2$  pré-cristallisées et un promoteur d'adhérence silicié.

Enfin, les exemples 3 et 4 illustrent un dépôt en ligne, à chaud sous les organes de fibrage, qui va permettre un traitement dans l'épaisseur du matériau fibreux, avec des particules de  $\text{TiO}_2$  " pré-cristallisées " et des promoteurs d'adhérence de la famille des silanes associés aux composants  
15 d'un encollage standard, en phase aqueuse.

Des voiles photocatalytiques à base de fibres minérales ont été fabriquées à l'aide d'une installation qui permet d'opérer l'imprégnation d'un voile de verre dans une solution d'encollage, la succion de ce voile (afin de retirer l'excès de liant) et enfin sa cuisson en étuve, le tout en ligne  
20 et en continu. Le voile est déroulé sur un tapis transporteur, emmené dans le bain d'encollage par un rouleau d'imprégnation, passe au-dessus d'un caisson en dépression (dispositif de succion) et est finalement conduit par un second tapis convoyeur dans l'étude de cuisson.

Différents types de média photocatalytique ont été synthétisés selon ce procédé, conformément aux exemples suivants :

**EXEMPLE 5 : un média d'épuration des gaz**

Un voile de verre de  $80 \text{ g/m}^2$  a été imprégné par une solution aqueuse contenant 3.1 % de Glymo (glycidoxy propyltriméthoxy silane) et 2.9 % de nano-particules de dioxyde de titane, à une vitesse de 0.2  
30 m/min.

Ce voile ayant subi une succion équivalente à 35 mm de colonne d'eau, a ensuite été cuit à 200°C pendant 10 minutes. La perte au feu résultante est de 7 %.

Des mesures d'efficacité en phase gaz ont alors été menées dans les conditions suivantes :

150 x 200 mm<sup>2</sup> du produit résultant ont été placés dans un réacteur de photocatalyse cylindrique. Ce réacteur est composé d'une lampe UV<sub>A</sub> (365 nm) axiale autour de laquelle est entouré, avec 1 cm d'espacement, le média photocatalytique en 3 couches, et d'une double enveloppe en aluminium. L'intensité de l'irradiation sur le voile est de 1 mW/cm<sup>2</sup>. Le réacteur est inséré dans un circuit fermé, en recirculation, le gaz traversant le média de l'intérieur du cylindre fermé sur le voile vers l'extérieur.

Le volume de la cellule (réacteur de photocatalyse) est de 0.9 l, celui du circuit complet (volume immobilisé) d'un litre. Les expériences ont consisté à évaluer les dégradations photocatalytiques du n-hexane.

Pour ce faire, différentes quantités de n-hexane (allant jusqu'à 2000 ppm dans l'air) ont été injectées dans le circuit, le débit de celui-ci étant réglé à 1 l/min. A intervalles réguliers, des échantillons de 50 µl de gaz ont été prélevés afin de mesurer la concentration de n-hexane présente dans le circuit.

Il a été montré que la dégradation directe par U-V du n-hexane est négligeable, de même que son absorption par le média. Par contre, le n-hexane est dégradé à quasiment 100 % en moins d'une heure quand il passe à travers le média photocatalytique, pourtant sous faible irradiation U-V.

#### **EXEMPLE 6 : un média d'épuration liquide**

Selon le même procédé, un voile de verre de 60 g/m<sup>2</sup> a été imprégné dans une solution aqueuse contenant 1g/l de silane A1100 et 5 g/l de dioxyde de titane (vendu sous la dénomination P25 par la société Degussa) maintenu en suspension par des moyens ad hoc.

Le voile a été imprégné en ligne à 0.6 m/min, l'excès de liant ayant été enlevé sous une dépression de 90 mm de colonne d'eau. Le produit a été cuit à 300°C pendant 30 minutes. Des mesures d'efficacité en phase liquide ont alors été menées afin de qualifier ce matériau.

- 5 Une pièce circulaire de voile (diamètre 100 mm) a été placée à mi-hauteur dans un bēcher de 300 ml. Le fond et les bords du rēcipient ayant été opacifiēs, le bēcher est ēclairē par une rampe de lampes UVA (365 nm dēlivrant une puissance de 3.5 mW/cm<sup>2</sup> au voile. Une solution aqueuse (eau permutēe) contenant 10 mg/l de phēnol est versēe dans le dispositif
- 10 et est maintenue sous agitation magnētique. La dēcroissance en concentration du phēnol est alors suivie, en effectuant des prēlēvements ā intervalle de temps rēgulier, par un spectromētre UV commercialisē par la sociētē DR LANGE.

- On a pu vērifier qu'en environ une heure au plus, quasiment 100 % du
- 15 phēnol avait disparu.

De faēon plus gēnērale, ces deux derniers exemples montrent l'intērēt de l'utilisation de voile de fibres minērales photocatalytiques tels que fabriquēs dans les opērations d'ēpuration en milieu liquide comme en phase gazeuse.

20

25

30

### REVENDEICATIONS

1. Substrat comprenant un matériau fibreux et muni sur au moins une partie de sa surface et/ou dans son épaisseur d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant un matériau semi-conducteur à propriétés photocatalytiques du type oxyde ou sulfure, notamment de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase, ledit matériau étant associé à un promoteur d'adhérence audit matériau fibreux.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matériau semi-conducteur du type oxyde de titane est introduit dans le revêtement sous forme de particules en suspension colloïdale ou sous forme de poudre.

3. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane provient de la décomposition thermique de précurseur(s) organo-métallique(s), ou halogénure(s) métallique(s) au sein du revêtement.

4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence est mono-ou multi-composants, organique, minéral ou hybride organo-minéral.

5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte un composant silicié, du type silane, silicone, siloxane.

6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte un ou plusieurs polymères organiques, notamment des polymères acryliques, des polymères fluorés, éventuellement associés à des additifs appartenant à la famille des anti-oxydants et/ou des absorbeurs d'ultra-violets, et/ou des stabilisants du type "HALS".

7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte au moins un oxyde métallique du type  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  provenant de la décomposition thermique

de précurseur(s) silicié(s), organo-métallique(s) ou halogénure métallique au sein du revêtement.

8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence comporte au moins un composant  
5 minéral choisi parmi les phosphates d'aluminium, et les aluminosilicates de potassium ou de calcium.

9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le promoteur d'adhérence fait partie du liant permettant la  
10 cohésion du matériau fibreux, notamment du type encollage pour laine minérale ou ensimage pour fils de renforcement ou liant pour mat ou voile obtenu à partir de fils de renforcement ou encollage pour voile obtenu à partir de laine de verre.

10. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau fibreux minéral comprend de la laine  
15 minérale du type isolation et/ou des fils de verre du type renforcement.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau fibreux est agencé sous forme de voile, de feutre, de coquille, de papier ou de matériau en vrac.

12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques gaine  
20 au moins une partie des fibres du matériau fibreux sur une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 30 et 50 nm.

13. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** dépose le  
25 revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur la ligne de production du matériau fibreux, notamment entre les organes de fibrage du type assiette de centrifugation, organe de fibrage par centrifugation externe, par étirage mécanique, par étirage pneumatique ou à la vapeur, et les organes de réception des fibres, éventuellement avant, avec ou après  
30 le dépôt du liant en phase liquide des fibres entre elles, du - type composition d'encollage ou d'ensimage.

14. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur la ligne de production du matériau fibreux, en aval des organes de réception des fibres issues des organes de fibrage, notamment avant les organes de traitement/conditionnement thermiques éventuels du type étuve.

15. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 12 **caractérisé en ce qu'** on dépose le revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur la ligne de production ou hors ligne de production du matériau fibreux, lors de l'opération de transformation de celui-ci en produit fini, notamment lors de l'opération de transformation de nappes de fils de renforcement en mat.

16. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement à propriétés photocatalytiques en phase liquide sur le matériau fibreux fini puis on fait subir audit matériau un traitement thermique.

17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce qu'on** dépose le revêtement en phase fluide, notamment liquide, par pulvérisation, enduction, trempé.

20 18. Application du substrat selon l'une des revendications 1 à 12 à des matériaux d'isolation thermique/phonique ou à des filtres, épurateurs, diffuseurs pour liquide ou gaz, afin de leur conférer des propriétés anti-salissures, fongicides, bactéricides, algicides, ou anti-odeur.



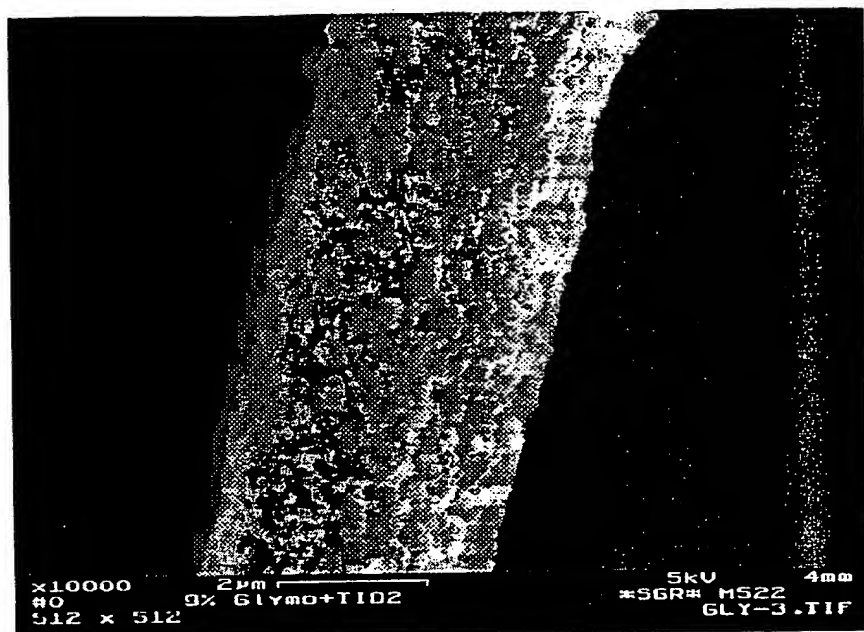


FIGURE 1

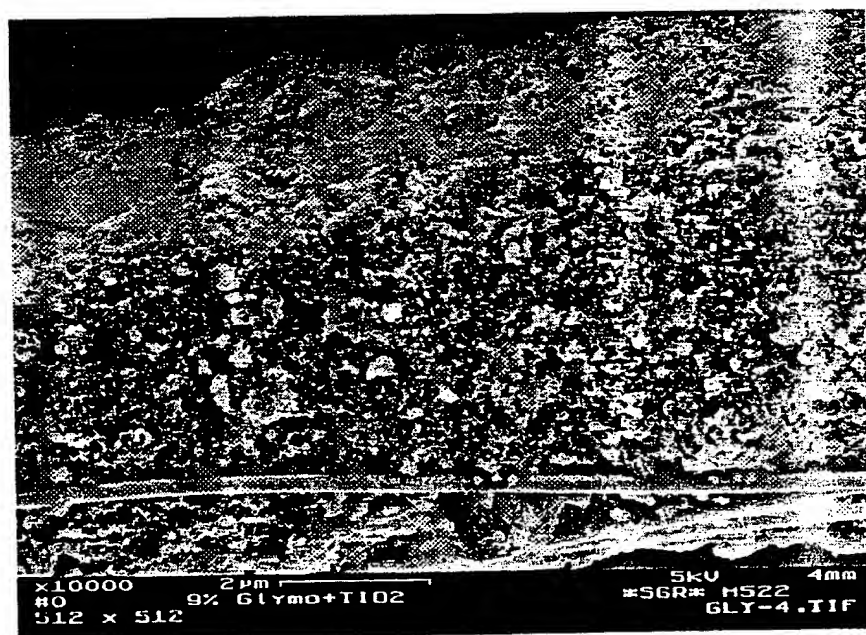


FIGURE 2



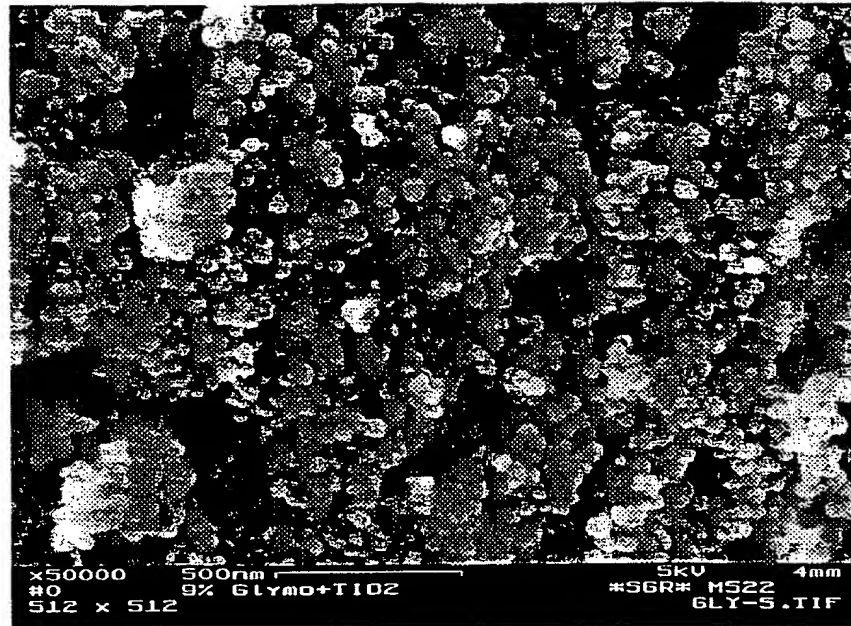


FIGURE 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01375

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C25/02 C04B41/50 B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C C04B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 002, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 252305 A (AIWA:KK), 1 October 1996 (1996-10-01) abstract ---	1, 2, 4, 6, 9-12, 16-18
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9506 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 95-040466 XP002094308 & JP 06 320011 A (NIPPON MUKI KK), 22 November 1994 (1994-11-22) abstract	1, 3, 4, 6, 9-12, 16-18
A	---	7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 1999

Date of mailing of the international search report

30/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01375

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 005, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 001879 A (KOMATSU SEIREN KK), 6 January 1998 (1998-01-06) abstract ---	1,2,4-6, 9,11,12, 16-18
X	WO 96 00198 A (PENTH BERND) 4 January 1996 (1996-01-04)  claim 9 -----	1-4,7, 9-12, 16-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01375

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08252305	A	01-10-1996	NONE	
JP 6320011	A	22-11-1994	NONE	
JP 10001879	A	06-01-1998	NONE	
WO 9600198	A	04-01-1996	DE 4421978 A	04-01-1996
			DE 4437767 A	25-04-1996
			DE 4439722 A	15-05-1996
			EP 0766657 A	09-04-1997
			US 5885657 A	23-03-1999





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-290700

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

B01J 35/06

B01J 31/06

B01J 35/02

(21)Application number : 10-094800

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL  
TOUGEDA HIROSHI  
NIPPON POLYMER KK

(22)Date of filing : 07.04.1998

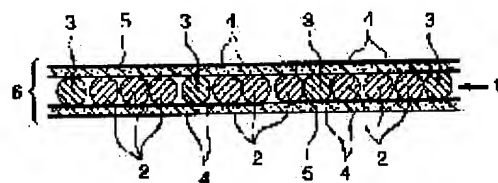
(72)Inventor : TOUGEDA HIROSHI  
TAKEDA AKIO  
TAKEDA KAZUYA

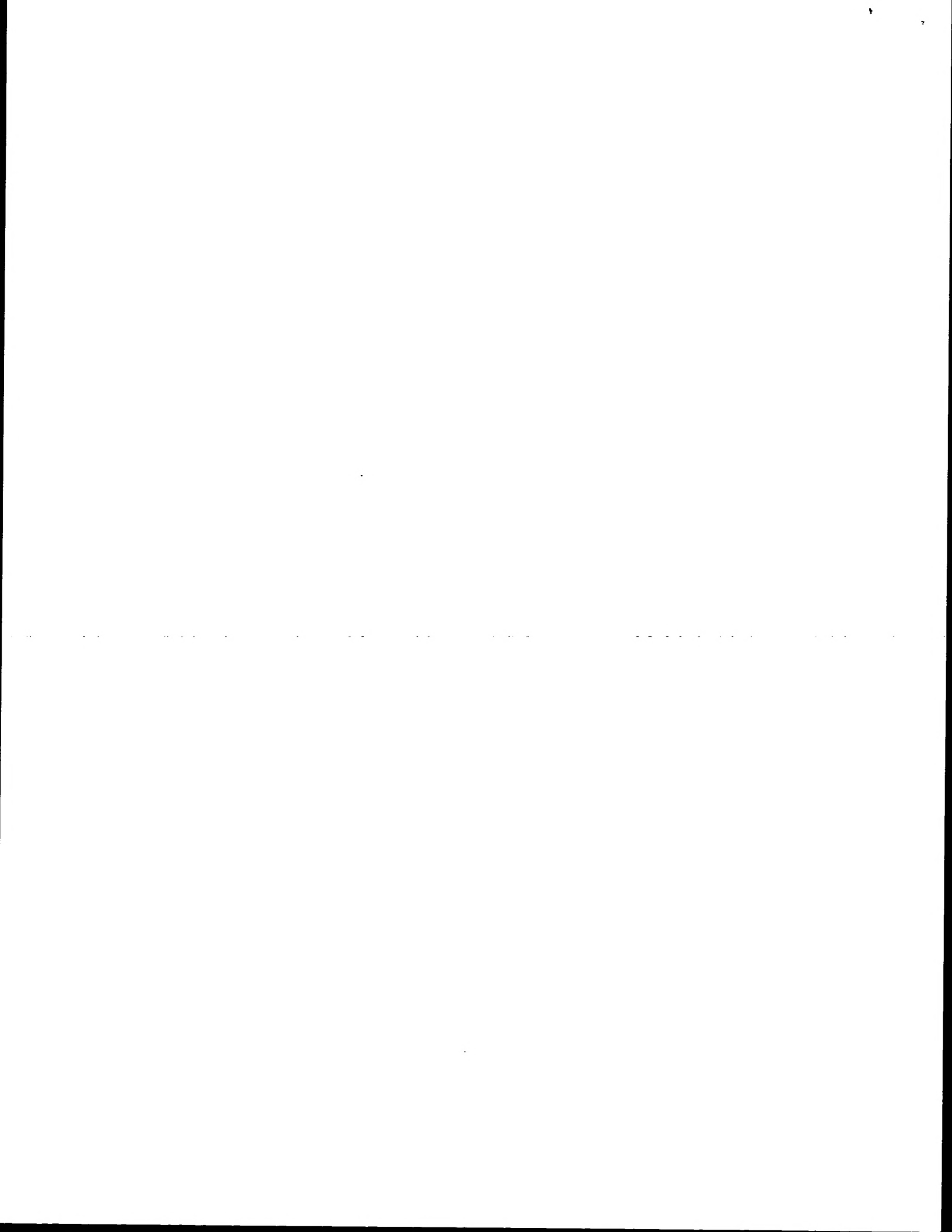
## (54) PHOTOCATALYTIC CLOTH

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photocatalytic cloth whose shape can be optionally changed and hold the shape as it is and which is highly durable and heat-resistant and further effectively decomposes and cleans a smell and an injurious material by coating a fiber consisting of a metallic wire and a glass yarn with a resin containing titanium oxide.

SOLUTION: The cloth 1 is of such a constitution that a glass yarn 2 and a copper wire 3 are interwoven, and a treatment liquid is prepared by dispersing an anatase-type titanium oxide 4 powder in a tetrafluoroethylene resin emulsion. Next, the cloth 1 is soaked in the treatment liquid, then is dried and baked. Further, this soaking, drying and baking processes are repeated to obtain a cloth on which a fluororesin-coated layer 5 containing the titanium oxide 4 powder is formed, that is, the photocatalytic cloth 6. The photocatalytic cloth 6, interwoven with the copper wire 3, can be bent to a specified shape and keep it as it is. The titanium oxide 4 of the





fluororesin-coated layer 5 generates electrons and positive holes by receiving a light such as of a fluorescent lamp or a solar ray to cause an oxidation and reduction action to take place. Thus, it is possible to decompose and clean a smell, an injurious material, a pollutant or the like and ensure the high durability and superb heat resistance of the photocatalytic cloth and keep its changed shape as it is.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

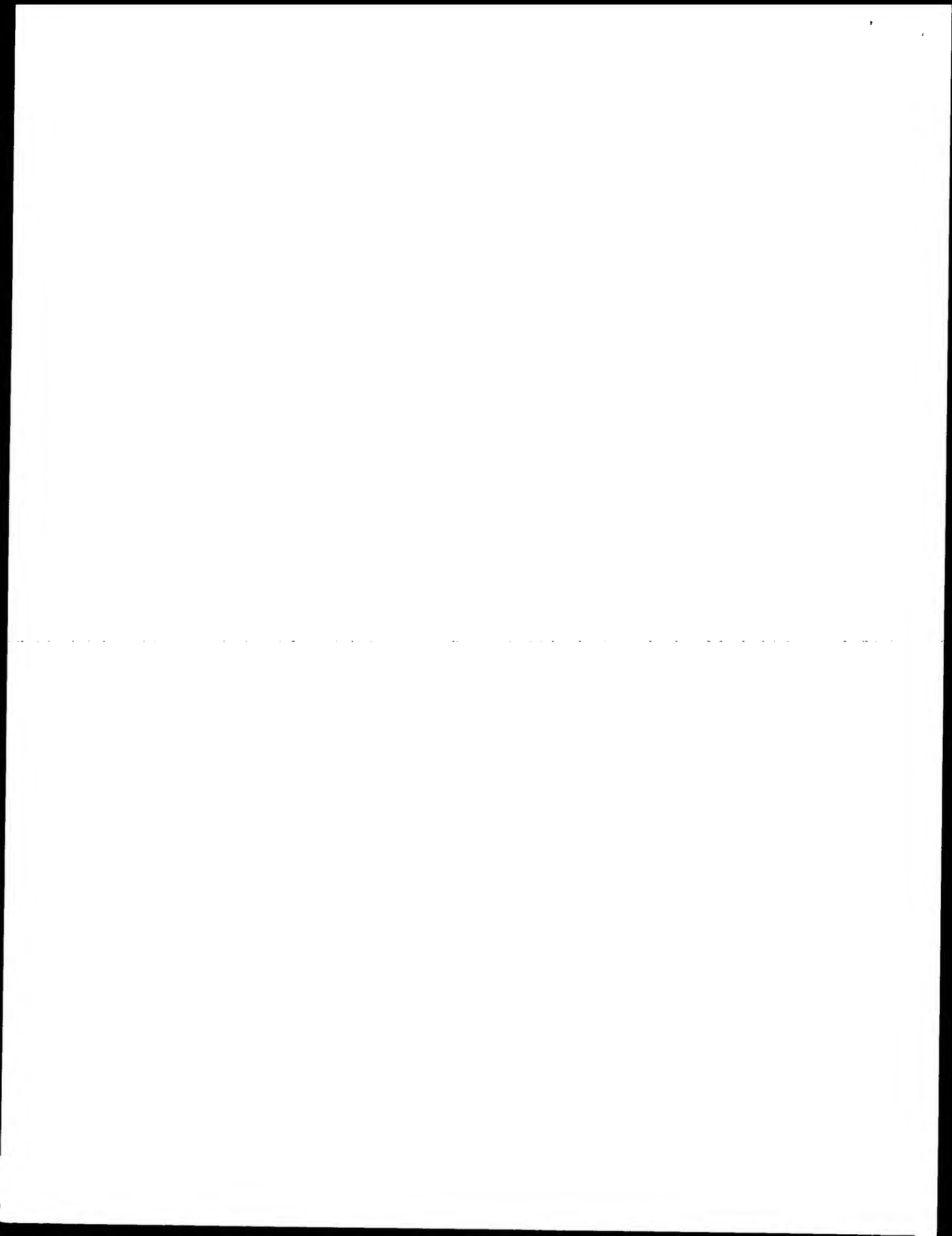
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is concerned with a photocatalyst cross, can be made in detailed arbitrary configurations, and can be held in them, and relates to the photocatalyst cross which can disassemble a bad smell, toxic chemical substance, dirt, etc. by receiving light.

[0002]

[Description of the Prior Art] While contamination of the indoor environment by the bad smell or toxic chemical substance poses a problem as sick house syndrome in recent years, the dirt which adheres to the interior of a room or the light source little by little every day poses a problem.

[0003] Decomposing the molecular species which the electron with a strong reduction operation and the electron hole with the strong oxidation generated, and contacted titanium oxide when light was irradiated at titanium oxide by oxidation reduction operation is known. By using such an operation of titanium oxide, i.e., a photocatalyst operation, decomposition removal can be carried out easily and, moreover, the malodorous substance, toxic chemical substance, or dirt in air can be used semipermanently.

[0004] As fiber which shows such a photocatalyst operation conventionally, what coated with titanium oxide on the glass fiber was known. In this, the titanium oxide on the front face of fiber carries out decomposition removal of the malodorous substance and dirt in air in response to the light from a fluorescent lamp etc. by the oxidation reduction operation of an electron and an electron hole to generate.

[0005] However, since it was hard to fabricate this fiber, it had the fault that the application range was narrow.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, it excels in the technical problem of this invention disassembling a bad smell, toxic chemical substance or dirt, etc. by receiving light in view of the above-mentioned fault, and purifying environment, and a configuration can be changed arbitrarily, and it is in offering the photocatalyst cross which can hold the configuration.

[0007] By carrying out the coat (covering) of the fiber which consists of a metal wire and a glass line by the resin containing titanium oxide, for example, Teflon, (tetrafluoroethylene resin), as a result of repeating research wholeheartedly, in order that this invention person may attain the above-mentioned technical problem By the oxidation reduction operation of an electron and an electron hole generated to titanium oxide by being able to change a configuration arbitrarily, being able to hold the form, excelling in endurance and thermal resistance, and receiving light It finds out that the effect which disassembles a malodorous substance, toxic chemical substance, dirt, etc. effectively, and purifies environment can be acquired, and came to make this invention.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Invention of the claim 1 for attaining the above-mentioned technical



problem is a photocatalyst cross characterized by carrying out the coat of the fiber which consists of a metal wire and a glass line by the resin containing titanium oxide.

[0009] In invention of a claim 1, as for the metal wire which forms a photocatalyst cross, various metals, such as copper, silver, zinc, iron, aluminum, titanium, and nickel, or those alloys, stainless steel, Nichrome, a shape memory alloy, etc. are mentioned. A glass line can usually use the quality of the material made into a glass fiber. That is, as the quality of the material of a glass line, metallic-oxide glass, such as quartz glass, hard glass, soft glass, a silica alumina, an alumina, a titania, a zirconia, and a mullite, a fused quartz, rock wool, etc. are mentioned. The soft glass line from an economical field is desirable. Although the size of the metal wire which forms a photocatalyst cross, or a glass line has a desirable method of a narrow in respect of a feel etc., it is not limited to a narrow line. For example, a metal wire is the thing of a 1 micrometer - 3.0mm size, and a glass line has the desirable thing of a 1 micrometer - 3.0mm size.

[0010] A cross can use the thing in the state where each single fiber of a metal wire and a glass line was woven. A metal wire and a glass line are good also as a cross which considered as the \*\*\*\* strand wire and wove this. In addition, a weave does not limit. The rate of a metal wire and a glass line can be chosen by the use. Moreover, it is determined that, as for combination of the metal wire for considering as a cross, a cross can hold a configuration. The metal wire may be used for whichever of warp and the weft, and may be used for both. The same is said of a glass line. The rate of a metal wire and a glass line can be chosen according to a use, and conversely, when the size of a cross is large, the direction [ there are usually few rates of a metal wire ] have a direction desirable [ a rate ] with many rates of a metal wire, when the size of a cross is small.

[0011] A simple substance is sufficient as said titanium oxide, and what supported the ceramics which do not have a photocatalyst operation of noble metals, such as platinum, a silica, an alumina, an apatite, etc. in a front face is sufficient as it. Although a rutile, BURUKKAITO, etc. are sufficient as the crystal form of titanium oxide, it is desirable from the point of activity that it is an anatase. The blending ratio of coat of titanium oxide to a resin has the desirable range of 1 - 60wt%. It is ineffective, and if 60wt% is surpassed, it will be hard to become sheet-like less than [ 1wt% ].

[0012] The resin used for the photocatalyst cross of this invention has the most desirable fluororesin from the point of thermal resistance or endurance, although polyester, polyethylene, polypropylene, nylon, ABS plastics, a urethane resin, an epoxy resin, PET, vinyl chloride resin, an epoxy resin, silicon resin, a fluororesin, a vinyl acetate resin, a vinylidene chloride resin, rubber, glue, those copolymers, etc. are raised.

[0013] The resin of fluorine systems, such as a tetrafluoroethylene resin (called PTFE, usual, and Teflon.), a tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (FEP), a tetrafluoroethylene perfluoro alkyl vinyl ether copolymer (PFA), and a tetrafluoroethylene ethylene copolymer (ETFE), can be used for the aforementioned fluororesin.

[0014] The photocatalyst cross concerning this invention is the resin which scoured titanium oxide powder, and is produced by covering the whole surface surface of the fiber which consists of a metal wire and a glass line, or pressing titanium oxide powder fit in the front face, after making a resin permeate the fiber which consists of a metal wire and a glass line, or applying a titanium oxide sol, or carrying out the vacuum evaporation of the titanium oxide by PVD, CVD, etc. And when a resin is a fluororesin, the manufacture liquid which made the emulsion of a fluororesin distribute titanium oxide powder is used, and it is produced by baking processing etc. after applying [ method / roll coating / dip coating, a brushing method, ] to the front face of the fiber which consists of a metal wire and a glass line by the means suitably. Under the present circumstances, it is more desirable for 1 - 60wt% of the content of titanium oxide to be desirable, and for its content to be large on a cross front face, and to be small inside to the resin, in respect of photocatalyst activity.

[0015] If light is received, the titanium oxide (powder) included in the coat layer of a resin will generate an electron and an electron hole, will produce a oxidation reduction operation, and will disassemble a bad smell component, toxic chemical substance, dirt, etc. The light for carrying out a oxidation reduction operation of titanium oxide can use various light sources, such as others, sunlight or an





incandescent lamp, the black light, UV lamp, a mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a halogen lamp, a metal halide lamp, light emitting diode, and semiconductor laser. [ fluorescent lamp ] In this case, it is larger for the dirt prevention effect, the toxic substance removal effect, or the deodorization effect for short wavelength light to use the light source contained. [ many ] A photocatalyst operation may be promoted when it energized and heats to a metal wire.

[0016] In order to be made from a metal wire, a glass line, and the resin containing titanium oxide (powder), it is easy to manufacture the photocatalyst cross concerning a claim 1. Similarly, since the photocatalyst cross concerning a claim 2 makes the fluororesin containing titanium oxide coat material, it has thermal resistance (for example, 250 degrees C) and endurance.

[0017] When it applies to the interior of a room which wants to purify a photocatalyst cross, this interior of a room can be purified. In addition, this photocatalyst cross is applicable to other fields, such as water treatment besides purification of air, antibacterial, and anti-mold. Moreover, this photocatalyst cross can change a configuration arbitrarily, and can hold the configuration, and can use it repeatedly, and is convenient.

[0018] A photocatalyst cross can be colored. Coloring is good also as what did not restrict white but patterns, such as skillful colors and peduncles, such as red, blue, and yellow, and a LOGO, attached.

[0019] Moreover, invention of a claim 3 for attaining said technical problem is characterized by a metal wire consisting of a shape memory alloy in invention of a claim 1 or a claim 2.

[0020] In invention of a claim 3, the metal wire of a shape memory alloy can use the thing of various kinds of setting temperature according to the use. In predetermined ambient temperature, the photocatalyst cross using the metal wire of a shape memory alloy may be changed to the configuration where the configuration of a cross was \*\*\*\* set up, and is convenient.

[0021] This photocatalyst cross is useful for decomposing the indoor smoke which has arranged this, dust, an odor, toxic chemical substance, etc., and purifying air. This photocatalyst cross is used for the bulb carver of an electric light etc., and can purify indoor air.

[0022] Invention of a claim 4 for attaining said technical problem is characterized by titanium oxide being the crystal form of an anatase in invention of a claim 1, a claim 2, or a claim 3.

[0023] In invention of a claim 4, the titanium oxide (powder) of an anatase has a large photocatalyst operation, and crystal form is desirable.

[0024]

[Embodiments of the Invention]

[The gestalt of the 1st operation] First, a cross and processing liquid are prepared. As shown in drawing 1 and drawing 2, the aforementioned cross 1 consists of structure which knit the glass line (quartz-glass line use) 2 and copper wire 3, and the aforementioned processing liquid (not shown) distributes the powder of anatase type titanium oxide to the emulsion of a tetrafluoroethylene resin (Teflon), and is prepared.

[0025] Flood a cross 1 with processing liquid, it is made to dry it, it bakes at 200 degrees C, and this being immersed, dryness, and printing are repeated, and as shown in drawing 3, the cross 1 6 in which the coat layer 5 of the fluororesin which contains the powder of titanium oxide 4 50% was formed, i.e., a photocatalyst cross, is acquired. The powder of titanium oxide 4 is mixed in the coat layer 5 of the photocatalyst cross 6. Since copper wire 3 blends and is woven, this photocatalyst cross 6 is bent in a predetermined configuration, and may make the configuration hold as it is.

[0026] The fabricating operation of the photocatalyst cross 6 was carried out suitably, and it was made into the carver 8, i.e., the bulb carver, of a fluorescent lamp 7 of the shape of a straight pipe shown in drawing 3. This bulb carver 8 presents white with the powder of titanium oxide 4.

[0027] The dirt decomposition effect of the obtained bulb carver 8 was investigated as follows. First, the aforementioned bulb carver 8 was attached in the front face of the fluorescent lamp of the shape of a straight pipe of 20W, and cigarette smoke was sprayed on it, and it was made to become brown. This was set to the socket and the fluorescent lamp was turned on. Consequently, the color of the bulb carver 8 became white at \*\*\*\*, and, 8 hours after, returned to the original whiteness.

[0028] Therefore, as shown in drawing 5, it attaches as bulb carver 8 of a fluorescent lamp 7, and this



bulb carver 8 is switching on the light, and can decompose indoor smoke. It can prevent a fluorescent lamp's 7 becoming dirty by cigarette smoke, and this bulb carver 8 becoming dark, if it is used attaching in the configuration which carried out the carver to the fluorescent lamp 7 as shown in drawing 5.

[0029]

[The form of the 2nd operation] Eye \*\*\*\*, a cross, and processing liquid are prepared. As shown in drawing 6 and drawing 7, this cross 11 consists of structure which knit the glass line (hard-glass line use) 2 and the shape memory alloy line 12. In addition, you may also weave a metal wire into a cross 11 suitably. The aforementioned processing liquid (not shown) distributes the powder of anatase type titanium oxide to the emulsion of a tetrafluoroethylene resin, and is prepared.

[0030] A cross 11 applies and dries processing liquid, and is baked at 200 degrees C, and this is repeated, and as shown in drawing 8, the cross 11 14 in which the coat layer 13 of the fluororesin which contains the powder of titanium oxide 4 40% was formed, i.e., a photocatalyst cross, is acquired.

[0031] As for the coat layer 13 of the photocatalyst cross 14, the powder of titanium oxide 4 is mixed. The shape memory alloy line 12 blends, and is woven, and this photocatalyst cross 14 is bent in a predetermined configuration, and may make the configuration hold.

[0032] The photocatalyst cross 14 of the structure of drawing 8 was made into the bulb carver 16 which is fabricated and is shown in drawing 9 for globular form incandescent-lamp 15. As shown in drawing 10, as for this bulb carver 16, predetermined width of face L of the opening 16A periphery of the bulb carver 16 is used as the notch \*\*\*\* notch 17 in a cross 14 at the shape of a saw blade. And as each shape memory alloy line 12 arranged between notches 17 is shown in drawing 11 It is set up so that it may bend in the predetermined width of face L at the setting temperature (for example, setting temperature of 150 degrees C) of the heat of an incandescent lamp 15 to the wrapped incandescent-lamp 15 side (refer to bend-section 12 of shape memory alloy line 12 of drawing 11 A).

[0033] if the carver is carried out to an incandescent lamp 15 and the bulb carver 16 shown in drawing 9 is turned on, as shown in drawing 12 -- setting temperature -- it is -- the predetermined width of face L by the side of opening 16A -- bending -- the aperture of opening 16A -- small -- \*\*\*\* \*\*\*\* -- the covering state of the bulb carver 16 can make it hold good by things

[0034] The dirt decomposition effect of this bulb carver 16 was investigated as follows. First, after plastering the bulb carver 16 with salad oil 1g thinly and measuring a weight, it attached in the front face of the incandescent lamp of 100W, it set to the socket, and the incandescent lamp was turned on. When the bulb carver 16 of an electric light was removed and weight was weighed 8 hours after, it was decreasing by 0.9g and salad oil was disassembled.

[0035] Therefore, it attaches as carver of an incandescent lamp 15, and this bulb carver 16 is switching on the light, and may make the dirt component of an indoor oil content decompose, as shown in drawing 12.

[0036]

[The gestalt of the 3rd operation] The titanium oxide sol was applied to surface one side of a sheet with a thickness of 0.1mm made in PET by the roll coating method. The same photocatalyst cross as what the pressure was put and was shown in drawing 1 -3 was produced inserting and heating the cross of the fiber which turned these two sheets outside and was able to do the application side of titanium oxide by the stainless steel line with a diameter of 0.1mm and the soft glass line lamination and between them. This was cut off 10cmx10cm and the same cylinder as drawing 4 was produced.

[0037] This cylinder was put into the airtight container made from quartz glass of 8l. of content volume, poured in 50 ppm of acetic acids as a malodorous substance, and irradiated the mercury lamp of 100W from the exterior. As a result of investigating the concentration of the acetic acid contained in the air in [ of 1 hour after ] an airtight container using a gas chromatography, it was decreasing to 1/10. When the cross which does not contain titanium oxide was used, it decreased only 10%.

[0038]

[Effect of the Invention] According to invention of a claim 1, irradiation of light can be made to be able to decompose a bad smell, toxic chemical substance or dirt, etc., and environment can be purified. Since this operation is based on a photocatalyst, it is safe and the above-mentioned effect has endurance.



[0039] According to invention of a claim 2, since the quality of the material makes a fluororesin and minerals the subject, it excels in thermal resistance.

[0040] According to invention of a claim 3, in the atmosphere which applied the photocatalyst cross, configuration change of the photocatalyst cross can be carried out at the predetermined setting temperature of the metal wire of a shape memory alloy.

[0041] According to invention of a claim 4, since the titanium oxide of a coat layer is using the anatase type crystal, a photocatalyst operation can be made much more effectively.

---

[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-100378

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

B01J 21/06

B01J 35/02

C02F 1/30

C02F 1/72

C02F 1/72

(21)Application number : 05-269637

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 30.09.1993

(72)Inventor : KATO KAZUMI  
TAODA HIROSHI

(54) PHOTOCATALYST OF TITANIUM OXIDE THIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photocatalyst of a titanium oxide thin film which enables the continuous execution of a waste water treatment, water purification treatment, etc., has an excellent effect of decomposing away environmental polluting materials as an environmental purifying material and property to sustain the effect and has excellent characteristics in terms of cost effectiveness, safety, water resistance, heat resistance, light resistance, weatherability and safety and a production method of the same.

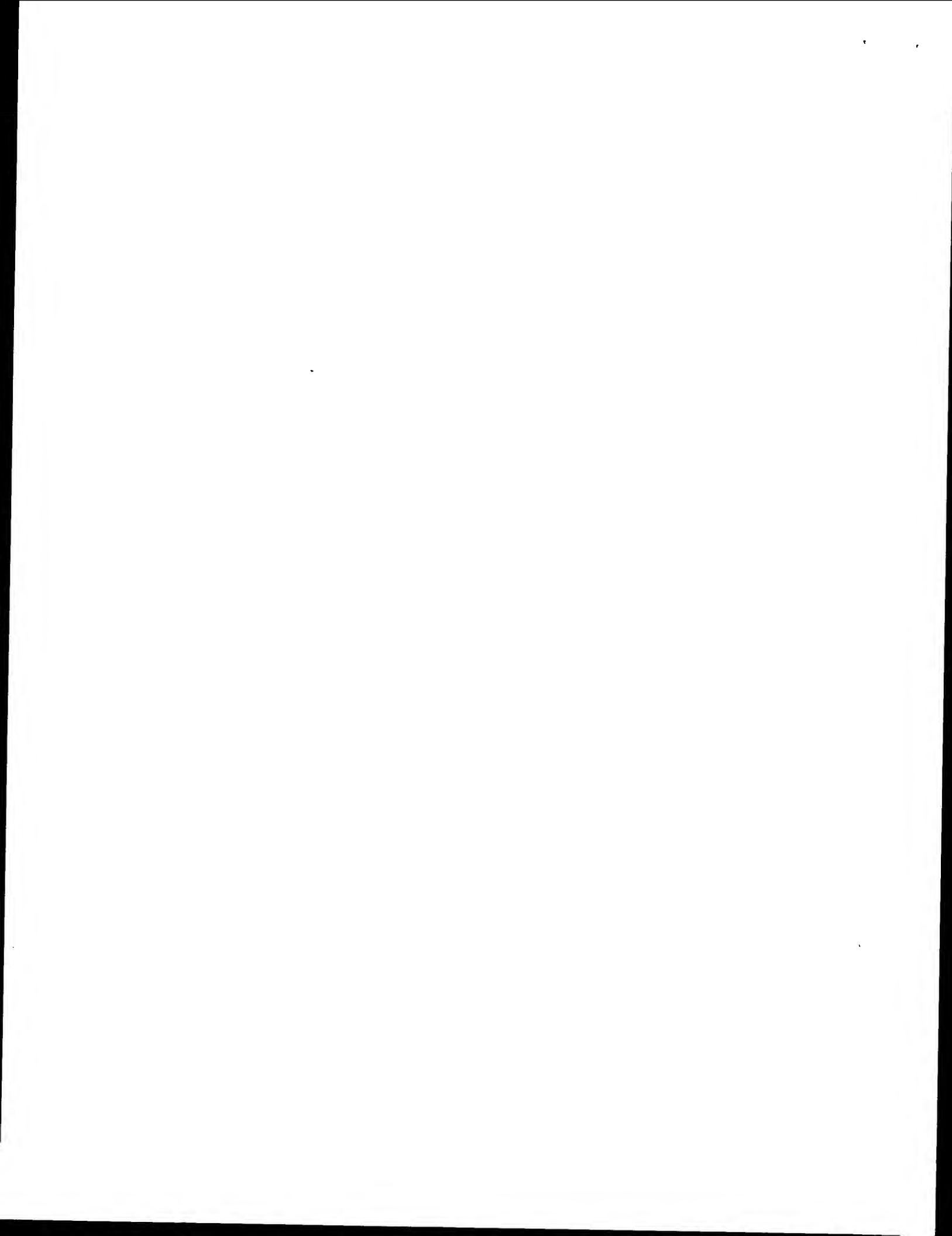
CONSTITUTION: This photocatalyst is produced by coating a base plate with a titania sol prep'd. from the alkoxide of titanium and alcoholamines, etc., then heating up the base plate gradually from room temp. up to the final temp. of 600 to 700°C, thereby baking the titania sol. The crystal type of the titanium oxide film is anatase. The environmental polluting materials, such as org. compds., dissolved in water are effectively and continuously decomposed away by the oxidation reduction effect of the electrons and holes formed of the titanium oxide thin film by receiving light of an electric lamp or sunlight, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.09.1993

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]





[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2517874

[Date of registration]

17.05.1996

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the titanium oxide thin film photocatalyst used as environmental purification material, such as waste water treatment and water-purifying processing, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, by water treatment methods, such as water pollution by domestic wastewater, industrial waste water, etc., and an activated sludge process performed especially now, contamination of the source by the solvent of an organic chlorine system with difficult processing, the agricultural chemicals of a golf course, etc. poses a serious problem. Moreover, contamination by resistant bacteria and mold which are represented by the bad smell and MRSA in habitation space or a workspace etc. is progressing broadly, and environmental contamination serves as a serious social problem.

[0003] The electron which has a strong reduction operation when light is irradiated at a semiconductor, and an electron hole with a strong oxidization operation generate, and a oxidation reduction operation decomposes the molecular species in contact with the semiconductor. Decomposition removal of quality of an environmental pollutant, such as an organic solvent dissolved underwater, and agricultural chemicals, a surfactant, can be performed by using such an operation of a semiconductor, i.e., a photocatalyst operation. This method only uses a semiconductor and light, compared with methods, such as biological treatment using a microorganism, has few restrictions of reaction conditions, such as temperature, pH, gas atmosphere, and toxicity, and, moreover, has the advantage in which a thing like the organic halogenated compound which is hard to process, or an organic phosphorous compound can also be decomposed and removed easily, with biological treatment. However, it is by research of decomposition removal of the organic substance by the photocatalyst performed so far. semiconductor powder was used as a photocatalyst (A.L.Pruden, D.F.Ollis, Journal of Catalysis, Vol.82, and 404 (1983) --) [ for example, ] H.Hidaka, H.Jou, K.Nohara, J.Zhao, Chemosphere, Vol.25, 1589 (1992), Teruaki Hisanaga, Kenji Harada, Keiichi Tanaka, industrial water, No. 379, and 12 (1990). Therefore, separation and recovery with a processed material and a photocatalyst were difficult, and had the fault that the handling and use as a photocatalyst were difficult. Although the processed water had to be filtered in order to collect photocatalyst powder in the case of water treatment, since a photocatalyst was an impalpable powder, blinding was started, and there was a problem that filtration was not easy and the water treatment of it could not be carried out continuously.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offer of the titanium-oxide thin film photocatalyst which has the property which could perform waste water treatment, water-purifying processing, etc. continuously, was excellent in the decomposition removal effect and the durability of the quality of an environmental pollutant as an environmental purification material in view of the above-mentioned point, and is moreover excellent also from the field of economical efficiency, safety, water



resistance, thermal resistance, lightfastness, weatherability, and stability, and its manufacture method.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, after coating a substrate with a titania sol, The titanium oxide thin film manufactured by carrying out a heating temperature up even to 600 to 700 degrees C terminal temperature gradually, and calcinating from a room temperature by the oxidation reduction operation of an electron and an electron hole generated by irradiation of light Decomposition removal of the organic compound which is polluting the environment of an organic solvent, agricultural chemicals, etc. which are dissolving underwater was carried out effectively, and it finds out that the effect can moreover be made to maintain by maintenance-free one, and came to make this invention.

[0006] That is, this invention is the manufacture method of the titanium oxide thin film photocatalyst characterized by carrying out a heating temperature up even to 600 to 700 degrees C terminal temperature gradually, and calcinating from a room temperature, after coating a substrate with the titania sol prepared from the manufacture method of the titanium oxide thin film photocatalyst characterized by crystal form being an anatase, and its titanium oxide thin film photocatalyst, i.e., an alkoxide, alcoholic amines, etc. of titanium.

[0007] The titania sol used for this invention is prepared by making water suspend the titanium oxide of an ultrafine particle, or understanding the alkoxide of the titanium obtained by the reaction of alcohol and titanium-tetrachloride metallurgy group titanium etc. an added water part. In that case, if alcoholic amines, such as a diethanolamine and a triethanolamine, are added, a uniform and transparent titania sol will be obtained, and a highly efficient titanium oxide thin film photocatalyst can be manufactured by using it.

[0008] The titanium oxide thin film photocatalyst of this invention is obtained by carrying out the heating temperature up of it gradually, and calcinating it from a room temperature, after coating a substrate with the titania sol obtained in this way by the DIP coating method, the spin coating method, the applying method, the spray method, etc. The terminal temperature of the temperature up at this time, i.e., burning temperature, has 600 to desirable 700 degrees C. The titania sol with which the substrate was coated changes to the titanium oxide thin film highly efficient as a photocatalyst whose crystal form is an anatase by this operation. When calcinate at the temperature of 600 to 700 degrees C directly, burning temperature is lower than 600 degrees C or it is higher than 700 degrees C at this time, only a rutile [ subvital / as a photocatalyst ] and the mixed amorphous titanium oxide thin film are obtained. Moreover, in order to obtain a strong and highly efficient titanium oxide thin film, it is desirable by making the thin film of a titanium oxide film for a titania sol thinly and uniformly an application, a spray, or by carrying out a spin coat, or pulling up by DIP coating, making speed late and pulling up it, carrying out heating baking of it, and repeating this work to produce a multilayer. Thereby, it is thick, and is strong and a porous titanium oxide film can be obtained by the big transparence of a photocatalyst operation.

[0009] As long as the substrate used in case the titanium oxide thin film photocatalyst of this invention is manufactured can be equal to baking at the temperature of 600 to 700 degrees C, it may be what the quality of the material. [ , such as glass, ceramics, concrete, and a metal, ] Moreover, the configuration may also be what forms, such as the shape of the shape of a tabular and a cylinder, a prismatic, and a cone, a globular shape, a gourd type, and a Rugby ball type. moreover . It may not be, even if it is the form which the substrate closed and there is a lid, and it is good even if the shape of the shape of the shape of a tube or a square tube and a fiber and hollow still like a micro balloon are spherical.

[0010] In order to improve further the performance of the titanium oxide thin film photocatalyst of this invention, you may cover metallic films, such as platinum, a rhodium, a ruthenium, palladium, silver, copper, iron, and zinc, on the front face. As a method of covering these metallic films on a front face, PVD, such as a photoelectrical arrival method, CVD, sputtering, and vacuum deposition, etc. is mentioned. In this case, since cost will also start and light will stop being able to reach a titanium oxide thin film easily if thickness of a metallic film is thickened too much, the thickness of a metallic film has the thinner possible desirable one.



[0011] In this way, the titanium oxide thin film photocatalyst by the obtained this invention can carry out decomposition removal of the electron generated to the titanium oxide thin film by irradiation of the artificial light from sunlight, a fluorescent lamp, the black light, UV lamp, a mercury-vapor lamp, a xenon lamp, a halogen lamp, a metal halide lamp, etc., and the organic compound which is polluting the environment of an organic solvent, agricultural chemicals, etc. which are dissolving underwater by oxidation reduction operation of an electron hole easily and continuously. And it has many advantages that it is a low cost and an energy-saving target, and can be used by maintenance-free one only by irradiating light. And when the metallic film of platinum or a rhodium, a ruthenium, palladium, silver, copper, iron, and zinc is covered on the titanium oxide film, the decomposition removal effect of an organic compound increases further by the catalysis.

[0012] Furthermore, the titanium oxide thin film photocatalyst by this invention can perform effectively breeding prevention of decomposition removal and the bacillus of quality of an environmental pollutant, such as not only the organic compound that is dissolving underwater but a malodorous substance in air, and mold by oxidation reduction operation of the electron generated to the titanium oxide thin film by irradiation of light, and an electron hole. And since the metallic film has an anti-[ antibacterial ] mold operation by the catalysis when metallic films, such as platinum, a rhodium, a ruthenium, palladium, silver, copper, iron, and zinc, are covered on a titanium oxide film, the various germs on a film and propagation of mold can be prevented effectively.

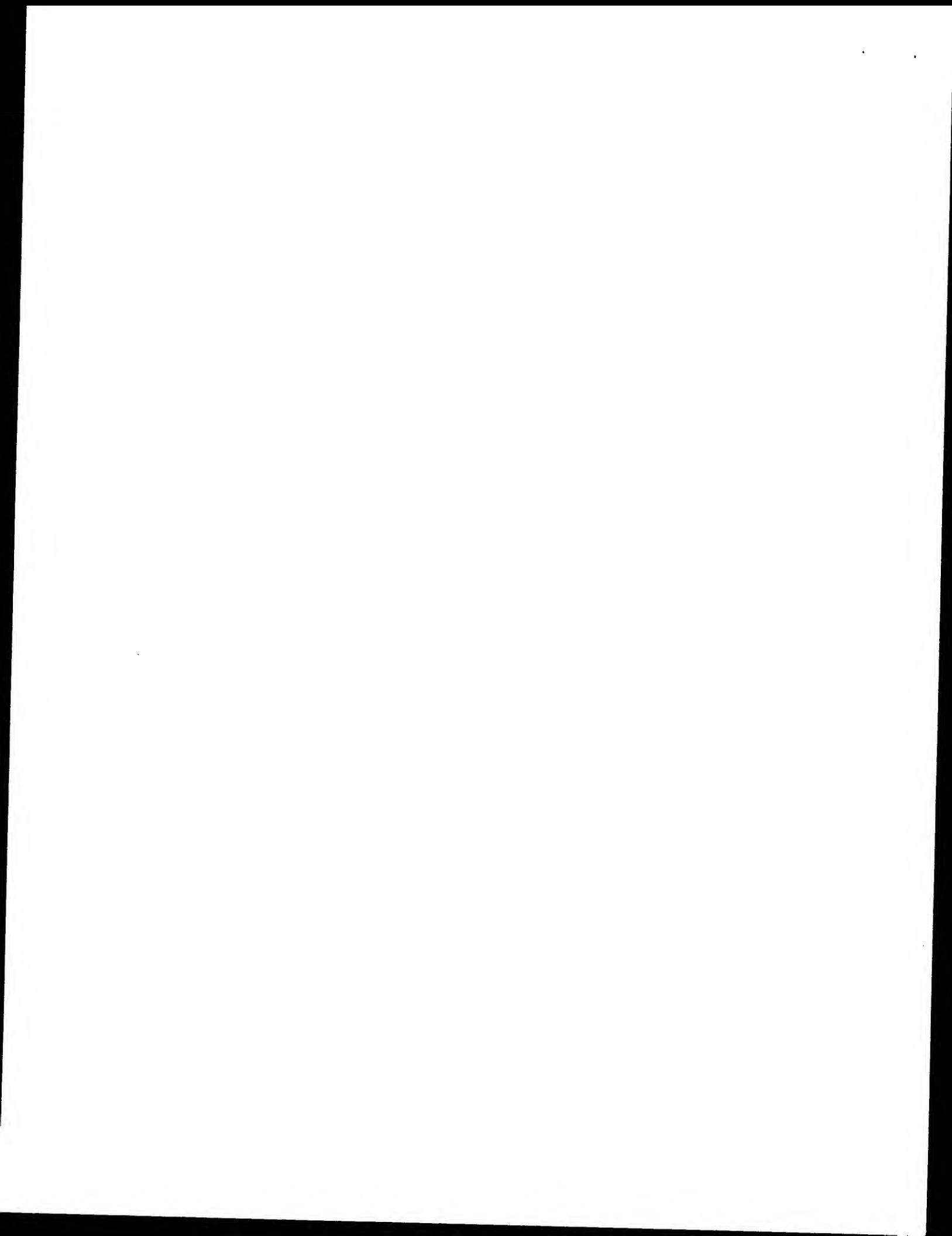
[0013]

[Example] A typical thing is especially shown below among the examples of this invention.

[0014] Having diluted example 1 titanium tetraisopropoxide with the isopropanol, and stirring it, the hydrochloric acid and the diisopropanolamine were added, transparent sol liquid was prepared, and the front face of a quartz-glass pipe with the diameter of 8mm, a length [ of 60mm ], and a thickness of 1mm was coated with the titanium oxide film by the DIP coating method. That is, after being immersed and pulling up and drying a quartz-glass board in this sol liquid, from the room temperature, the heating temperature up was gradually carried out even to 630 degrees C, and it calcinated. This was repeated 7 times and the 0.2-micrometer titanium oxide film was made on the front face of a quartz-glass board. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of the obtained titanium oxide film, it was anatase 100%. The tetrachloroethylene which is widely used as a solvent or a cleaning agent by high-tech industry or cleaning business, pollutes an underground water and soil, and poses a problem was decomposed now using this titanium oxide thin film photocatalyst. After having put 18ml of solution of tetrachloroethylene with a concentration of 100 ppm (0.01 % of the weight) into the test tube made from hard glass, dipping the titanium oxide thin film photocatalyst obtained in it and carrying out bubbling of the oxygen, the light of the xenon lamp of 300W was irradiated for 15 minutes per hour. As a result of analyzing the amount of the tetrachloroethylene contained in the obtained reaction mixture using a gas chromatograph, the amount of tetrachloroethylene was decreasing 95%. When a titanium oxide thin film photocatalyst was not used, the amount of the tetrachloroethylene contained in reaction mixture hardly decreased.

[0015] Having diluted the example titanium tetraisopropoxide of comparison with the isopropanol, and stirring it, the hydrochloric acid and the diisopropanolamine were added, transparent sol liquid was prepared, and the front face of a quartz-glass pipe with the diameter of 8mm, a length [ of 60mm ], and a thickness of 1mm was coated with the titanium oxide film by the DIP coating method. That is, after being immersed and pulling up and drying a quartz-glass board in this sol liquid, from the room temperature, the heating temperature up was gradually carried out even to 400 degrees C, and it calcinated. This was repeated 7 times and the 0.2-micrometer titanium oxide film was made on the front face of a quartz-glass board. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of the obtained titanium oxide film, the anatase of the remainder was amorphous at 20%. Tetrachloroethylene was decomposed like the example 1 using this titanium oxide thin film photocatalyst. As a result of irradiating the light of the xenon lamp of 300W for 15 minutes per hour, the amount of tetrachloroethylene was decreasing only 10%.

[0016] Diluting and stirring example 2 titanium tetrapod ethoxide with a methanol, the nitric acid and





the triethanolamine were added, transparent sol liquid was prepared, and the front face of a quartz-glass pipe with the diameter of 10mm, a length [ of 60mm ], and a thickness of 1mm was coated with the titanium oxide film by the DIP coating method. That is, after being immersed and pulling up and drying a quartz-glass pipe in this sol liquid, from the room temperature, the heating temperature up was gradually carried out even to the temperature of 670 degrees C, and it calcinated. This was repeated 13 times and the 0.4-micrometer titanium oxide film was made on the front face of a quartz-glass board. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of the obtained titanium oxide film, it was anatase 100%. The trichloroethylene which is widely used as a solvent or a cleaning agent by high-tech industry or cleaning business, pollutes an underground water and soil using this titanium oxide thin film photocatalyst, and poses a problem was decomposed. After having put 18ml of solution of a trichloroethylene with a concentration of 500 ppm (0.05 % of the weight) into the test tube made from quartz glass, dipping the titanium oxide thin film photocatalyst obtained in it and carrying out bubbling of the oxygen, the light of the high-pressure mercury lamp of 500W was irradiated for 30 minutes. As a result of analyzing the amount of the trichloroethylene contained in the obtained reaction mixture using a gas chromatograph, the amount of a trichloroethylene was decreasing 99%. When a titanium oxide thin film photocatalyst was not used, the amount of the trichloroethylene contained in reaction mixture hardly decreased.

[0017] Diluting and stirring the example titanium tetrapod ethoxide of comparison with a methanol, the nitric acid and the triethanolamine were added, transparent sol liquid was prepared, and the front face of a quartz-glass pipe with the diameter of 10mm, a length [ of 60mm ], and a thickness of 1mm was coated with the titanium oxide film by the DIP coating method. That is, after being immersed and pulling up and drying a quartz-glass pipe in this sol liquid, from the room temperature, the heating temperature up was gradually carried out even to 750 degrees C, and it calcinated. This was repeated 13 times and the 0.4-micrometer titanium oxide film was made on the front face of a quartz-glass pipe. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of the obtained titanium oxide film, it was a rutile 50% film anatase 50%. The trichloroethylene was decomposed like the example 2 using this titanium oxide thin film photocatalyst. As a result of irradiating the light of the high-pressure mercury lamp of 500W for 30 minutes, the amount of a trichloroethylene was decreasing only 20%.

[0018] Having diluted example 3 titanium tetraisopropoxide with dehydrated ethanol, and stirring it, the hydrochloric acid and the diethanolamine were added, transparent sol liquid was prepared, and the front face of a quartz-glass board with a thickness of 1mm was coated with the titanium oxide film on 20mm square by the DIP coating method. That is, after being immersed and pulling up and drying a quartz-glass board in this sol liquid, from the room temperature, the heating temperature up was gradually carried out even to the temperature of 650 degrees C, and it calcinated. This was repeated 10 times and the 0.3-micrometer titanium oxide film was made on the front face of a quartz-glass board. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of the obtained titanium oxide film, it was anatase 100%. The acetic acid was disassembled using this titanium oxide thin film photocatalyst. After having put 1ml of solution of an acetic acid with a concentration of 120 ppm (0.012 % of the weight) into the quartz cell with width of face of 20mm, a length [ of 30mm ], and a thickness of 3mm, dipping the titanium oxide thin film photocatalyst obtained in it and carrying out bubbling of the oxygen, the light of the high-pressure mercury lamp of 100W was irradiated for 30 minutes per hour. As a result of analyzing the amount of the acetic acid contained in the obtained reaction mixture using a gas chromatograph, the amount of an acetic acid was decreasing 80%. When a titanium oxide thin film photocatalyst was not used, the amount of the acetic acid contained in reaction mixture hardly decreased.

[0019] Having diluted the example titanium tetraisopropoxide of comparison with dehydrated ethanol, and stirring it, the hydrochloric acid and the diethanolamine were added, transparent sol liquid was prepared, and the front face of a quartz-glass board with a thickness of 1mm was coated with the titanium oxide film on 20mm square by the DIP coating method. That is, immediately after being immersed, pulling up a quartz-glass board in this sol liquid and drying in it, heating baking was carried out at the temperature of 650 degrees C. This was repeated 10 times and the 0.3-micrometer titanium



oxide film was made on the front face of a quartz-glass board. As a result of an X diffraction's investigating the crystal structure of the obtained titanium oxide film, it was rutile 40% anatase 60%. The acetic acid was disassembled like the example 3 using this titanium oxide thin film photocatalyst. As a result of irradiating the light of the high-pressure mercury lamp of 100W for 30 minutes per hour, the amount of an acetic acid was decreasing only 30%.

[0020]

[Effect of the Invention] this invention aims at offer of the titanium-oxide thin film photocatalyst which has the property which was excellent in the propagation prevention effect and the durability of decomposition removal and the bacillus of quality of an environmental pollutant, such as an organic compound which is dissolving underwater, and a malodorous substance in air, or mold, and is moreover excellent also from the field of economical efficiency, safety, water resistance, thermal resistance, lightfastness, weatherability, and stability, and its manufacture method, as having explained above. The titanium oxide used for this invention is used for a paint, cosmetics, toothbrushing powder, etc., is excellent in weatherability or endurance, and has many advantages, such as nonpoisonous and safety. It is even 600 to 700 degrees C terminal temperature gradually from the room temperature after coating a substrate with the titania sol prepared from an alkoxide, alcoholic amines, etc. of titanium. the titanium oxide thin film photocatalyst characterize by the crystal form which carry out a heating temperature up , calcinate and be manufacture be an anatase perform effectively and continuously propagation prevention of decomposition removal and the bacillus of quality of an environmental pollutant , such as a malodorous substance in air but not only the organic compound that be dissolve underwater , and mold by oxidation reduction operation of the electron which generated to a titanium oxide thin film in response to the light from the outside , such as an electric light or a sunlight , and an electron hole . And if platinum or a rhodium, a ruthenium, palladium, silver, copper, iron, zinc, etc. are covered to the titanium oxide thin film, the propagation prevention effect of decomposition removal, a bacillus, or mold will increase further by the catalysis, and the effect will continue by maintenance-free one. Since it can apply not only to waste water treatment but to purification of a pool or storage of water and the poisonous matter is not used compared with methods, such as the conventional chlorine sterilization, the titanium oxide thin film photocatalyst by this invention is safety, and since sunlight is moreover used for it, it can be semipermanently used by maintenance-free one with a low cost. Since it is furthermore applicable to various uses, such as deodorization and the antimicrobe of in the car [ of an automobile ], sitting room, a kitchen, a toilet, etc., etc., and mildewproofing, a repercussion effect is large.

---

[Translation done.]



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-001879

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

---

(51)Int.Cl.

D06M 15/643  
A01N 59/00  
A01N 59/16  
A61L 9/00  
B01D 53/86  
B01J 35/06  
D06M 11/46  
D06M 23/08

---

(21)Application number : 08-152122

(71)Applicant : KOMATSU SEIREN KK

(22)Date of filing : 13.06.1996

(72)Inventor : SHIMANO YASUNAO  
KANENORI NOBUMASA

---

(54) FIBER FABRIC HAVING DEODORIZING, ANTIMICROBIAL AND ANTIFOULING FUNCTIONS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a fiber fabric having deodorizing, antimicrobial and antifouling functions, useful as clothing, interior goods or hygienic products by immobilizing a titanium oxide photocatalyst to a fiber fabric through a silicone cross-linking type resin.

SOLUTION: A plain fabric produced by weaving polyester spun yarns is impregnated with a silicone crosslinking type resin solution comprising silane hydrolyzate to form an intermediate layer of silicone-crosslinking type on the fabric surface. Then, the fabric is dipped in a silicone-crosslinking type resin solution containing a titanium oxide photocatalyst with a particle size of  $\leq 100\text{nm}$ , squeezed with a mangle, then heat-treated to form a silicone- crosslinking resin layer to which 0.1-20wt.%, based on the fiber fabric, of a titanium oxide photocatalyst is stuck.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the fiber textile which has deodorization, antibacterial, and an antifouling function. If it states in more detail, this invention relates to the fiber textile which has deodorization, antibacterial, and an antifouling function widely applicable to interior supplies, such as garments and a curtain, hygienic goods, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the product which has a deodorization function is known in fields, such as fiber, paper, and a paint. However, it is the subject which is depended very much on a counteraction etc. except for a part, and the material of the deodorization nature currently used for these cannot demonstrate a durable deodorization function. For example, even if acid titanium oxide, an aluminum sulfate, etc. demonstrate an effect for deodorization of basic ammonia etc., they are powerless to a neutral bad smell. Moreover, although the zinc oxide with the basic deodorization agent itself neutralizes a methyl mercaptan, a hydrogen sulfide, etc. which are an acid bad smell and changes them into the no odor matter, it is powerless to a neutral bad smell. Moreover, by the deodorization method by the counteraction using these acids and bases, a function is recovered only after it cannot demonstrate an effect if the deodorization agent itself is saturated, but processing wash etc. Therefore, these deodorization agents have a limit in the throughput of a bad smell, moreover, act only to base or the acid matter, and cannot demonstrate an effect at all to a neutral bad smell or the bad smell which various components compounded.

[0003] Moreover, the deodorization agent using physical adsorption of activated carbon, a silica, etc. is also known. Although a bad smell component is brought together in a deodorization agent and surrounding concentration is reduced, these are total, and in order that the amount of a bad smell component may not decrease, they do not become essential solution. The chemical which it is required making a bad smell component decompose even into an odorless component completely ideally, and performs such an operation is not known very much slightly. For example, there is iron/a phthalocyanine, this matter that performs an oxidative degradation operation in enzyme scours and is crowded for rayon fiber, and is used for it, for example, it is used for bedding cotton, and it is checked that ammonia is deodorized by this. Moreover, as for the hydrogen sulfide, it is known by sulfur that in a mercaptan an aldehyde will oxidize to a carboxylic acid and an amine will oxidize to disulfide at a ketone and ammonia, respectively. However, there are some which have an odor in these decomposition products, and it can be said that no these chemicals are effective in bad smells. That is, it is not effective in removal of the odor of a tobacco smell or sweat.

[0004] Moreover, the compounded bad smell, for example, the combustion gas of tobacco, contained thousands of components, and it was technically impossible to have deodorized these. furthermore, there was no deodorization agent which is effective to the isovaleric acid which is the principal component of people's sweat, and what some kinds of lower fatty acids are mixed, and the odor component of body odor carries out non-bromination of these to completely was difficult





[0005] Moreover, since the binder resin which a certain binder resin is required in order to fix a titanium oxide photocatalyst to fiber, and was conventionally used although it may be expected that functions, such as deodorization, and antibacterial, antifouling, are obtained, if a titanium oxide photocatalyst is fixed to fiber was a resin containing the hydrocarbon of the quality of organic, the binder resin decomposed according to the strong oxidative degradation force of a titanium oxide photocatalyst, and it colored, and problems, like there is a bad smell had produced it.

[0006] Furthermore, since the fiber itself to which the titanium oxide photocatalyst was given deteriorates and problems, such as generating of the bad smell by coloring, an on-the-strength fall, and generation of the decomposition product of low molecular weight, arise, technology which gives functions, such as deodorization, using a titanium oxide photocatalyst to textile materials is not yet put in practical use. In the former, even if there were some which were fixed to the front face of inorganic substances, such as a ceramic and glass, as an example for which the titanium oxide photocatalyst was used, what was fixed to the front face of organic fiber did not exist. The reason is not decomposed by oxidization at an inorganic substance.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves the conventional trouble like the above, has neither discoloration nor degradation on the occasion of use, and aims at offering the fiber textile which has durable deodorization, antibacterial [ outstanding ], and outstanding antifouling function.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention offers the fiber textile which comes to fix a titanium oxide photocatalyst to a fiber textile by the silicone bridge formation type resin in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0009]

[Embodiments of the Invention] The textiles which consist of natural fibers, such as reproduction or the semi-synthetic fiber of synthetic fibers, such as polyester, a polyamide, and an acrylic, rayon, a triacetate, etc., and cotton, wool, silk, as a useful fiber textile, knitting, a nonwoven fabric, etc. are in this invention, and what usual dyeing and finishing and a usual print were given can also be used.

[0010] In this invention, a titanium oxide photocatalyst is excited by ultraviolet rays, hydrogen is generated from water, or it disassembles the organic substance, and says what is specifically carrying out the anatase type and the rutile type crystallized type. Since the titanium oxide used for the dull-ized agent and the white pigment of fiber does not have photocatalyst activity, even if it uses it, the \*\*\*\* effect acquired by this invention cannot be acquired.

[0011] The underwater halogen content organic substance is disassembled even into carbon dioxide gas and a moisture child, or baking adhesion is carried out on the surface of an inorganic substance as a building material, and the titanium oxide for photocatalysts has the example which checked the deodorization nature of an acetaldehyde. However, it inquires as an object for manufacture of the fiber textile of deodorization nature, or there is no commercialized example. However, by using a titanium oxide photocatalyst for this inventions, and fixing to a fiber textile using specific resin adhesives While disassembling coloring matter, such as tar of the tobacco which could deodorize easily the tobacco smell which was conventionally difficult to deodorize, \*\*\*\*, body odor, etc., and adhered to the textile, and demonstrating the antifouling effect, it found out that the durability of the effect concerning a still more surprising thing was obtained.

[0012] Furthermore, it is known that a titanium oxide photocatalyst will kill Escherichia coli etc. by the oxidizing power. Like a well-known antibacterial deodorization fiber textile, the fiber textile obtained by this invention has the sterilizing properties to Staphylococcus aureus etc., and has the effect which suppresses the bad smell generated when a bacillus decomposes a human body metabolite etc.

Moreover, if the particle diameter of a titanium oxide photocatalyst is too large, the catabolic rate of a bad smell may become slow and it may be impractical. Therefore, from this viewpoint, it was found out that it is 50nm or less that the particle diameter of a titanium oxide photocatalyst is 100nm or less desirable still more preferably.

[0013] In this invention, generally the particle diameter of a titanium oxide photocatalyst is called X-ray



particle size, and in the X diffraction view usually acquired by powder X-ray diffractometry, when half-value width is set to beta, it is calculated by the formula of following Scherrer.

$L_c = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$  -- here --  $L_c$  It is X-ray particle size (A),  $\lambda$  is X-ray wavelength (A), and  $\theta$  is the degree of peak position angle.

[0014] If there is too little coating weight to a fiber textile, the catabolic rate of a bad smell may become slow and may lack in practicality. When there are too many amounts, a fiber textile may cause degradation with a titanium oxide photocatalyst, or a feel may harden. Therefore, as for the coating weight of a titanium oxide photocatalyst to a fiber textile, it is desirable that it is 0.05 - 20% of the weight of a range, and 0.1 - 10% of the weight of its range is still more desirable.

[0015] The titanium oxide photocatalyst used for this invention can be used as the thing of the form distributed by water or the solvent, and a powdered thing. Adsorbents, such as the deodorization agent and activated carbon which consist of a zinc-oxide particle for obtaining the additive for functional grant of the specification of the particle for lusterless, the pigment for coloring, and others, for example, antibacterial and an ultraviolet-rays shielding effect, and other components, acid clay, and silica gel, may be contained in the titanium oxide photocatalyst content constituent for fiber textile processing used by this invention.

[0016] In this invention, since it fixes to fiber, a specific resin binder is used and this invention has the greatest feature at this point. The resin which the titanium oxide photocatalyst has intense oxidizing power, therefore originally should not be colored by short-time irradiation of sunlight may cause decomposition coloring by existence of a titanium oxide photocatalyst. For example, although it does not color by irradiation of short-time sunlight in itself, the par FURORO acrylate copolymer which is the water-repellent-finishing agent of a fiber textile will be colored yellow per part, if a titanium oxide photocatalyst is made to live together. Furthermore, if it coats with a titanium oxide photocatalyst even if it is a urethane resin for synthetic leather and is the resin called non-yellow transformation, it may color by irradiation of sunlight, and an odor may occur. On the other hand, when acrylic resin is made to coexist with a titanium oxide photocatalyst and sunlight is irradiated, a characteristic acrylic monomer smell may be emanated. Therefore, it is necessary to choose a resin binder without coloring by disassembly of such a binder resin, or generating of an odor, and if it is not the thing of such a performance, the meaning as a deodorization fiber textile will be lost. A deer is carried out, and when this invention persons examine a resin binder without this problem, they find out that a silicone bridge formation type resin is the optimal.

[0017] It is specifically the condensation bridge formation type resin which generally belongs to a classification called silicone resin or a silicone varnish in the first place as this silicone bridge formation type resin. A tetrapod ethoxy silane, methyl trimetoxysilane Tetrapod isopropoxysilane, it is independent about a phenyl TORIMETOSHI xylan etc. -- it is -- the resin which is obtained by condensing several sorts of compounds and which constructs a bridge three dimensions -- it can mention -- these silicone bridge formation type resins -- the inside of the resin of a silicone system -- most -- thermal resistance -- it excels chemical-resistant These silicone bridge formation type resins can come to hand as what was dissolved in petroleum solvents, such as toluene and a xylene, can use a metal catalyst together and can make it construct a bridge.

[0018] Hardly including the hydrocarbon group which is easy to be decomposed in an operation of heat, a chemical, etc., the difference with the general-purpose acrylic resin of this silicone bridge formation type resin, a urethane resin, an epoxy resin, etc. is constituted by the subject in a high Si-O combination of binding energy, and is in the point that a small amount of methyl group and phenyl group are contained in a side chain as a hydrocarbon and that it is a grade.

[0019] The sol of the oxidization silicon which understands the tetrapod ethoxy silane and methyl trimethoxy which are generally called the sol / gel method to the second as a useful silicone bridge formation type resin an added water part with a nitric acid or a hydrochloric acid in the partially aromatic solvent of alcohol/water, and is obtained can be mentioned, and a glassy coat will be obtained if this sol is dried. The coat obtained by such a sol / a gel method is close to minerals.

[0020] Added type silicone rubber is mentioned to the third as a useful silicone bridge formation type



resin. The catalyst of platinum etc. is used for an end for the polysiloxane which has a vinyl group, and the silicone rubber which was made to carry out the addition reaction of the methyl hydrogen siloxane, and constructed the bridge is obtained. Such a resin is available as what was dissolved in solvents, such as toluene, or a liquefied thing.

[0021] Condensation reaction type silicone rubber is mentioned to the fourth as a useful silicone bridge formation type resin. It is rubber which makes the silane coupling agent of a tetrapod ethoxy silane, a tetrapod propyl silane, and others etc. a cross linking agent, is made to carry out the condensation reaction of the polysiloxane which has the hydroxyl group combined with silicon in both ends, and is obtained in it. These are in the form of the 1 liquid type silicone rubber distributed to the drainage system, and can come to hand only by drying as the thing which carries out coat formation, or a solution which dissolved in toluene etc.

[0022] By the usual resin, although coloring of a binder resin and generating of a bad smell are seen by the oxidizing power of a titanium oxide photocatalyst, when the above-mentioned \*\*\*\* silicone bridge formation type resin is used, there is almost no degradation of a resin and effects, such as deodorization, and antibacterial or an antifouling property which is the purpose of using a titanium oxide photocatalyst, can be acquired without a practical obstacle. Moreover, as a trouble in the case of using a titanium oxide photocatalyst, if fiber is contacted directly, it will be mentioned that fiber itself deteriorates. Also in this case, problems, such as generating of an odor, coloring, and an on-the-strength fall, are produced.

[0023] As for the fiber textile of this invention, it is desirable to have the interlayer who consists of a silicone bridge formation type resin between the silicone bridge formation type resin layers containing a fiber textile and a titanium oxide photocatalyst. Since a titanium oxide photocatalyst does not contact a direct fiber textile by having the interlayer of a silicone bridge formation type resin, degradation of fiber itself can also be suppressed more effectively.

[0024] Next, the fiber textile of this invention is further explained from the field of the manufacture method. first, as an approach for giving the processing liquid containing a silicone bridge formation type resin and a titanium oxide photocatalyst directly to a fiber textile The processing liquid containing the processing liquid or the powdered titanium oxide photocatalyst containing the water dispersion of a titanium oxide photocatalyst and the silicone bridge formation type resin of dissolved water in fuel, and a solvent meltable type silicone bridge formation type resin is used. The method of extracting with a mangle roll, after infiltrating processing liquid into a fiber textile, and the method of adjusting to suitable viscosity and applying by the knife coating machine, the gravure roll coater, etc. can be used. It dries and after an application makes a resin construct a bridge with heat treatment.

[0025] Moreover, as a method of forming the interlayer who consists of a silicone bridge formation type resin between a fiber textile and the silicone bridge formation type resin layer containing a titanium oxide photocatalyst, the processing liquid containing the silicone bridge formation type resin of water fusibility or the silicone bridge formation type resin of solvent fusibility can be used, and the method of applying by the method of extracting with a mangle roll, after making it sink into a fiber textile, the knife coating machine, or the gravure coating machine can be used. It dries and after an application makes a resin construct a bridge with heat treatment.

[0026] Such a fiber textile of this invention uses the binder resin which is equal to the oxidative degradation of a titanium oxide photocatalyst. As a result of fixing a titanium oxide photocatalyst to a fiber textile, swept away the conventional troubles, such as a fiber textile, coloring of a resin binder, and generating of a bad smell. It is the fiber textile which has antibacterial [ outstanding ] and the outstanding antifouling property in addition to the extremely excellent deodorization function. It is made to decompose only by showering slight ultraviolet rays with the sunlight which passed direct sunlight and the glass window for pollutants, such as a bad smell adhering to this fiber textile, and tar, a bacillus, a fluorescent lamp, etc., and the operation effect of the ability to make it disappearing is done so.

[0027]

[Example] this invention is further explained based on an example below. Measurement of the ultraviolet line intensity in an example is Minolta Camera UV. RADIOMETER It carried out using UM-1 (the maximum absorption wavelength of 367nm). In addition, a book



[0028] Eyes 100 g/m<sup>2</sup> which used the No. 40 count thread of example 1 polyester staple It is a plain weave fabric and the thing to expose and by which processing was made was used as a fiber textile. What the following silane hydrolyzates were prepared [ what ], and it was left [ what ] for 24 hours as a silicone bridge formation type resin for fixing a titanium oxide photocatalyst to a fiber textile, and completed hydrolysis was used.

[0029] Silicone bridge formation type resin (silane hydrolyzate)

Tetrapod ethoxy silane 26 section ethyl alcohol 40 \*\*\*\* 28 section concentrated nitric acid The processing liquid containing several drops, next the titanium oxide photocatalyst of the following composition was prepared.

[0030]

Processing liquid Titanium oxide photocatalyst water dispersion The four sections (10nm of particle diameters, 40% of solid contents, Ishihara Sangyo make)

Silicone bridge formation type resin The 30 sections Zinc acetate catalyst The two sections Water It flooded with processing liquid and 64 section fiber textile was extracted to pickup 60% with a mangle roll. Subsequently, after drying for 3 minutes at 120 degrees C, it heat-treated for 30 seconds at 170 degrees C, and titanium oxide photocatalyst processing cloth was obtained. The coating weight of a titanium oxide photocatalyst was 0.96 % of the weight to the fiber textile.

[0031] Next, the deodorization examination of sweat was performed as follows. Abbreviation 10cmx10cm titanium oxide photocatalyst processing cloth and an unsettled cloth were fixed on the glass plate. The pipet was used, four drops of things which dissolved the isovaleric acid in the acetone by concentration 1% as an odor component of sweat were dropped on each cloth, and the air drying of the acetone was carried out. a glass plate -- the intensity of ultraviolet rays with a wavelength of 365nm -- 5.0 mW/cm<sup>2</sup> it is -- it \*\* (ed) under sunlight for 1 hour When the sample was paid to the freezer bag of a 20cmx21.5cm size, respectively, it sealed by the zipper and concentration was measured by the indicator tube for acetic acids, a result shown in Table 1 was brought and titanium oxide photocatalyst processing cloth showed the outstanding deodorization effect. Moreover, with titanium oxide photocatalyst processing cloth, an odor was hardly sensed to the intense bad smell having been sensed with the unsettled cloth also by organoleptics.

[0032]

[Table 1]

表 1

	1 0 分後	3 0 分後	6 0 分後
未処理布	2 0 . 0	1 7 . 0	1 0 . 0
酸化チタン光 触媒処理布	4 . 0	1 . 0	1 以下

単位 : ppm

[0033] Operation of an example 1 was repeated except having used the following as processing liquid containing an example of comparison 1 titanium-oxide photocatalyst.

Processing liquid Titanium oxide photocatalyst water dispersion 4.0 % of the weight (10nm of particle diameters, 40% of solid contents, Ishihara Sangyo make)

Bonn Dick 1850NS 5.0 % of the weight (a moisture powder urethane resin, Dainippon Ink make)

Water Although the odor (isovaleric acid) of 91.0 % of the weight, consequently sweat was not able to be sensed, another irritating odor carried out.

[0034] Operation of an example 1 was repeated except having used the following as processing liquid containing an example of comparison 2 titanium-oxide photocatalyst.





Titanium oxide photocatalyst water dispersion The four sections (10nm of particle diameters, 40% of solid contents, Ishihara Sangyo make)

Asahi guard AG710 The ten sections (a fluorine system water repellent, Asahi Glass make)

Water Although the 86 sections, consequently the deodorization effect were accepted, it colored yellow and there was another bad smells other than sweat in textiles.

[0035] Operation of an example 1 was repeated except having used the following as processing liquid containing an example of comparison 3 titanium-oxide photocatalyst.

Titanium oxide photocatalyst water dispersion The four sections (10nm of particle diameters, 40% of solid contents, Ishihara Sangyo make)

Water Although the 96 sections, consequently the deodorization effect were accepted, there was another bad smells other than sweat.

[0036] With the satin textiles which used the example 2 polyester filaments 75d/36f, the high-pressure printing color machine was used, the thing of eyes 200 g/m<sup>2</sup> was dyed the beige color at 130 degrees C using the disperse dye, and this was used as a fiber textile. After preparing the following processing liquid as processing for protection of fiber and making it adhere to a fiber textile with the GURABIYA roll of 100 meshes, heat for 1 minute, the bridge was made to construct at 170 degrees C, and the fiber textile which has a silicone bridge formation type resin membrane layer was obtained.

[0037]

Silicone bridge formation type resin (for interlayers)

TSR116 The 100 sections (50% of silicone-varnish solid contents, Toshiba Silicone make)

Catalyst CR-12 The two sections (the Toshiba Silicone make, curing catalyst)

Toluene What the following silane hydrolyzates were prepared [ what ], and it was left [ what ] for 24 hours as a silicone bridge formation type resin for fixing a titanium oxide photocatalyst to a 250 section fiber textile, and completed hydrolysis was used.

[0038]

Silicone bridge formation type resin (for titanium oxide photocatalyst fixation)

Tetrapod ethoxy silane The 26 sections Ethyl alcohol The 40 sections Water The 28 sections

Concentrated nitric acid The processing liquid containing several drops, next the titanium oxide photocatalyst of the following composition was prepared.

[0039]

Processing liquid Silicone bridge formation type resin The 30 sections Titanium oxide photocatalyst water dispersion The 15 sections (10nm of particle diameters, 40% of solid contents, Ishihara Sangyo make)

Zinc acetate catalyst The two sections Water The gravure roll of 125 meshes is used for the resin film surface of the fiber textile which gave the silicone bridge formation type resin to 55 section point, and it is processing liquid 7 g/m<sup>2</sup> It applied in the amount and dried at 130 degrees C. Furthermore, curing was carried out for 30 seconds at 170 degrees C, and the textile which fixed the titanium oxide photocatalyst was obtained.

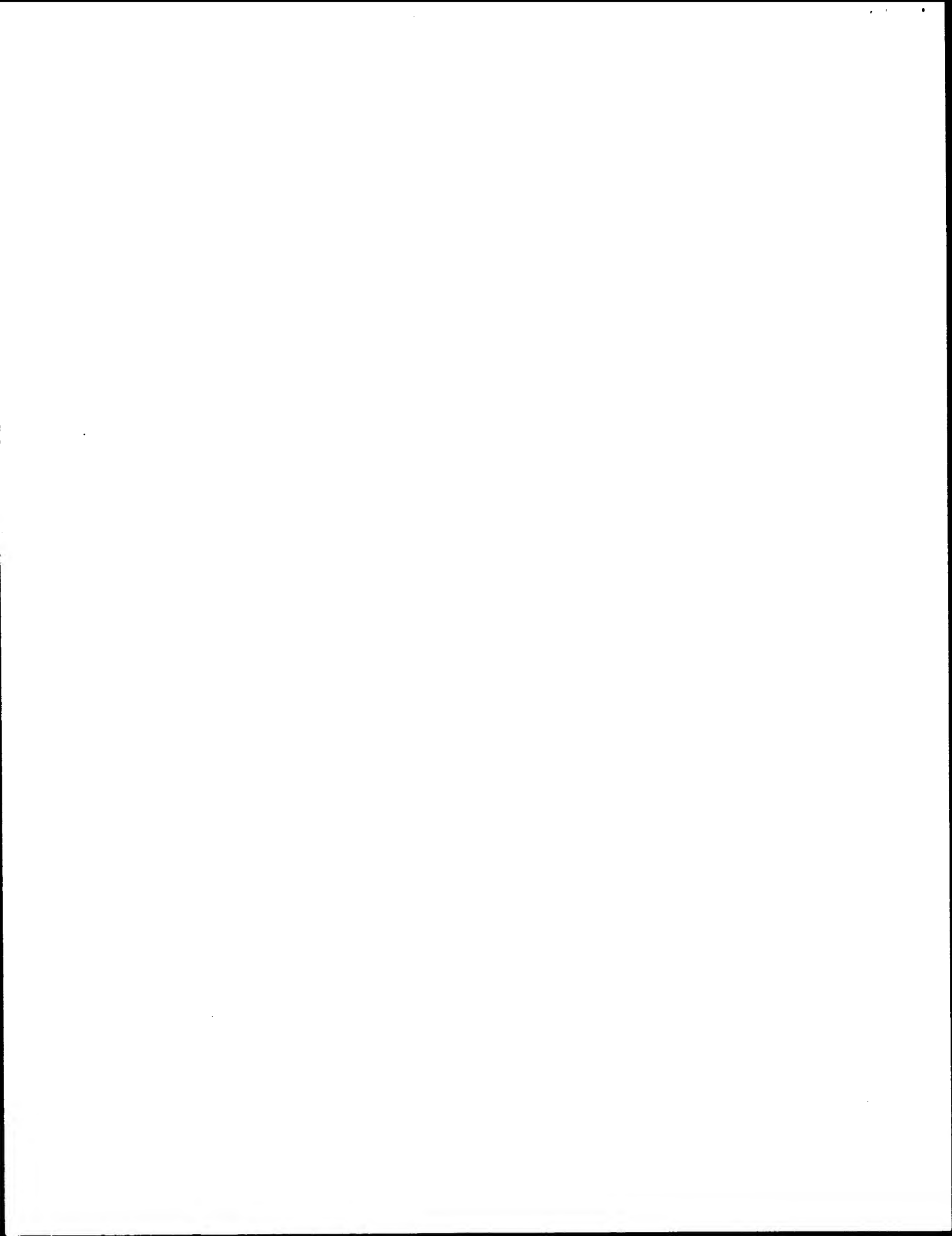
[0040] In order to compare with example of comparison 4 example 2, after having prepared the processing liquid containing the titanium oxide photocatalyst which consists of acrylic resin of the following drainage system, having infiltrated processing liquid into the same textiles as the fiber textile used for the example 2, extracting to pickup 50% with a mangle roll and making it dry for 3 minutes at 130 degrees C, curing was carried out for 30 seconds at 170 degrees C.

[0041]

Processing liquid Titanium oxide photocatalyst water dispersion The 1.5 sections (10nm of particle diameters, 40% of solid contents, Ishihara Sangyo make)

BONKOTO AB885 The 3.0 sections (acrylic resin, 40% of solid contents, Dainippon Ink make)

water the fiber textile (20cmx30cm) which fixed the titanium oxide photocatalyst by the silicone bridge formation type resin of 95.5 section examples 2, and the acrylic resin of the example 2 of comparison -- a 300ml respectively different Erlenmeyer flask -- putting in -- sealing -- the ultraviolet ray lamp of 20W -- lower -- it irradiated in 30cm distance for 1 hour Then, when the plug was opened and the odor in a



flask was smelled, there was the sour bad smell in the direction of the example 2 of comparison which used acrylic resin to what most directions of an example 2 do not have an odor in. This was judged to be what is depended on decomposition of acrylic resin.

[0042] Eyes 200 g/m<sup>2</sup> which consists of an example 3 polyester filament What is satin textiles and was dyed the beige color was used as a fiber textile. Processing liquid with deeper protection of fiber was prepared as follows.

Silicone bridge formation type resin (for interlayers)

Addition mold silicone rubber DY-38-75 The 100 sections (product made from Toray Industries Dow-Jones silicone)

Catalyst SRX-212 The 0.3 sections Toluene To 90 section fiber textile, the GURABIYA roll of 125 meshes is used for processing liquid, and it is 7 g/m<sup>2</sup>. It applied in the amount. Subsequently, after drying for 30 seconds at 130 degrees C, carry out curing for 3 minutes, the bridge was made to construct at 180 degrees C, and the fiber textile which has a silicone bridge formation resin membrane layer was obtained.

[0043] Next, the processing liquid (added type silicone rubber constituent) containing a titanium oxide photocatalyst was prepared at following rate.

Processing liquid Titanium oxide photocatalyst powder The ten sections (10nm of particle diameters, Ishihara Sangyo make)

Addition mold silicone rubber DY-38-75 The 100 sections (product made from Toray Industries Dow-Jones silicone)

